

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 22 日 (22.08.2002)

PCT

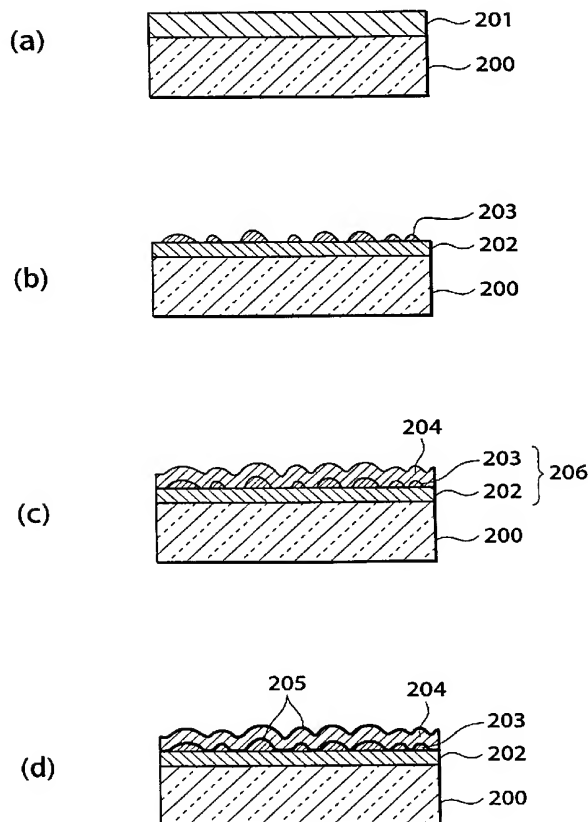
(10) 国際公開番号
WO 02/064524 A1

- (51) 国際特許分類: C03C 17/34, B32B 1/10, 3/30, G02B 1/10, 5/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01289
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 15 日 (15.02.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-040467 2001 年 2 月 16 日 (16.02.2001) JP
特願2001-170817 2001 年 6 月 6 日 (06.06.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉武 哲也 (YOSHITAKE, Tetsuya) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 辻野 敏文 (TSUJINO, Toshifumi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 神谷 和孝 (KAMITANI, Kazutaka) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: IRREGULAR FILM AND METHOD OF MANUFACTURING THE FILM

(54) 発明の名称: 凸状膜及びその製造方法



(57) Abstract: A method of manufacturing an irregular film, comprising the steps of preparing sol coating fluid (3) by mixing two types of solvents (A, B) with film components (C, D), applying the prepared sol coating fluid (3) on a glass substrate (200) to form a mixed layer (401) on the glass substrate (200), leaving the mixed layer (401) undisturbed on the glass substrate (200) at a room temperature to evaporate the solvent (A), separating the phase of the upper layer (403) from the phase of the lower layer (402), heating the coating layer (401) to evaporate the solvent (B) contained in the lower layer (402), and gelating the film component (C) in the upper layer (403) and the film component (D) in the lower layer (402) to form an internal scattering layer (404).

[続葉有]



WO 02/064524 A1



(74) 代理人: 渡部 敏彦 (WATANABE, Toshihiko); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 1 丁目 1 7 番 1 号 虎ノ門 5 森ビル 8 階 Tokyo (JP).

— 補正書・説明書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SE, US.

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

2 種の溶媒 A, B 及び膜成分 C, D を混合してゾル状塗布液 3 を作成し、作成されたゾル状塗布液 3 をガラス基板 200 に塗布して、混合層 401 をガラス基板 200 上に形成し、ガラス基板 200 上の混合層 401 を室温放置することにより、溶媒 A を揮発させると共に上層 403 及び下層 402 の相分離を行った後、塗布層 401 を加熱することにより、下層 402 中の溶媒 B を蒸発させると共に上層 403 中の膜成分 C 及び下層 402 中の膜成分 D をゲル化して、内部散乱層 404 を形成する。

-1-

明 細 書

凸状膜及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、凸状膜及びその製造方法に関し、特に反射型液晶表示装置、半透過型液晶表示装置、又は投射型ディスプレイ用透過スクリーン等に好適に用いられる光散乱反射基板用の凸状膜及びその製造方法に関する。

10 背景技術

近年、モバイル表示機器等の表示手段としては、表示手段の消費電力を低減してバッテリーを小さくするという観点から、液晶表示装置（以下「LCD」という。）として、自然光や室内光（以下、まとめて「外光」という。）の反射光を利用する反射型LCD若しくは外光の光量が大きいときは外光の反射光を利用し、外光の光量が小さいときはバックライトの光を利用する反射・透過併用型（以下「半透過型」という。）LCDが用いられている。

モバイル表示機器のうち、特に、携帯電話やモバイルコンピュータでは、画像を高画質且つフルカラーで表示することが求められるので、例えば、これらに利用される反射型LCDには、明るさ増大のために開口率が高いこと、且つ視差のない画像を表示することが要請され、例えば、この要請を満たすものとして「月刊FPD Intelligence 2000年2月号（第66頁～第69頁）」に記載された内付け散乱反射板方式反射型LCDが知られている。

第16図は、従来の内付け散乱反射板方式反射型LCDの概略構成を示す断面図である。

第 16 図において、内付け散乱反射板方式反射型 LCD 10 は、光を透過する一対のガラス基板 11、12 と、ガラス基板 12 の内面に形成され、入射光 13 を散乱させて、反射光 14 として反射する後述の反射膜 15 と、ガラス基板 11 の内面に形成され、特定の波長（色）の光のみを透過するカラーフィルタ 16 と、反射膜 15 とカラーフィルタ 16 との間に満たされ、透過する光を制御する液晶層 17 とを備える。

尚、内付け散乱反射板方式反射型 LCD 10 が備える各構成部分のうちガラス基板 12 と、反射膜 15 とは光散乱反射基板 18 を構成する。

第 17 図は、第 16 図における光散乱反射基板 18 の概略構成を示す断面図である。

第 17 図において、光散乱反射基板 18 は、ガラス基板 12 と、ガラス基板 12 上に形成され、凸形状を呈する内部散乱層 20 と、内部散乱層 20 の上に形成され、内部散乱層 20 の凸形状に沿った形状を呈する反射膜 21 とを備え、反射膜 21 は凸形状によって入射光を散乱して反射する。内部散乱層 20 と反射膜 21 は、上述の反射膜 15 を構成する。

このような光散乱反射基板の製造技術が、特許第 2698218 号公報、特開平 11-326615 号公報、及び特開 2000-267086 号公報等に下記のように記載されている。

まず、第 1 の従来技術として、特許第 2698218 号公報の製造技術により製造された光散乱反射基板は、第 18 図に示すように、ガラス基板 30 と、ガラス基板 30 上に点在する内部散乱層 31 と、ガラス基板 30 及び内部散乱層 31 の上に形成された反射膜 32 とを備える。この第 1 の従来技術は、ガラス基板 30 の一方の面に有機物である感光性樹脂を塗布する工程と、塗布された感光性樹脂を所定の形状にパターン化してマスキングし、露光し、且つ現像して多数の微細な凸形状を形成する工程と、凸形状を形成したガラス基板 30 に熱処理を施して凸形状

の角を丸めて内部散乱層 3 1 を形成する工程と、ガラス基板 3 0 及び内部散乱層 3 1 の上に蒸着やスパッタリング法によって金属材料や誘電体等の無機材料からなる反射膜 3 2 を形成する工程とを有する。

また、第 2 の従来技術として、特開平 1 1 - 3 2 6 6 1 5 号公報に記載された光散乱反射基板は、第 1 9 図に示すように、ガラス基板 7 0 0 と、ガラス基板 7 0 0 上に点在する第 1 の内部散乱層 7 0 1 と、ガラス基板 7 0 0 及び第 1 の内部散乱層 7 0 1 の上に形成された第 2 の内部散乱層 7 0 2 と、第 2 の内部散乱層 7 0 2 の上に形成された反射膜 7 0 3 とを備える。第 2 の従来技術では、第 1 の従来技術の工程に加えて、ガラス基板 7 0 0 及び凸形状の角が丸められて形成された第 1 の内部散乱層 7 0 1 の上に、第 1 の内部散乱層 7 0 1 と同じ種類の感光性樹脂を塗布して第 2 の内部散乱層 7 0 2 を形成する工程と、第 2 の内部散乱層 7 0 2 に熱処理を施す工程とが実行される。

一方、第 3 の従来技術として、特開 2 0 0 0 - 2 6 7 0 8 6 号公報の製造技術によって製造された光散乱反射基板は、第 2 0 図に示すように、ガラス基板 4 0 と、ガラス基板 4 0 上に形成された内部散乱層 4 1 と、内部散乱層 4 1 上に形成された反射膜 4 2 とを備える。内部散乱層 4 1 は、第 1 の樹脂の層 4 3 と、第 1 の樹脂の層 4 3 内の上部に分布すると共に第 2 の樹脂から成る複数の球形部 4 4 とから成る。球形部 4 4 は第 1 の樹脂の層 4 3 の上部に分布するため、内部散乱層 4 1 の表面は多数の微細な凸形状を形成する。この第 2 の従来技術は、互いに相分離しやすい有機物である第 1 の樹脂と第 2 の樹脂を混合した混合樹脂液をガラス基板 4 0 に塗布する工程と、混合樹脂層を相分離させることにより多数の微細な凸形状が表面に形成された内部散乱層 4 1 を形成する工程と、内部散乱層 4 1 の上に蒸着やスパッタリング法によって金属材料からなる反射膜 4 2 を形成する工程とを有する。

しかしながら、上述した第 1 及び第 2 の従来技術の光散乱反射基板の製造方法は、双方とも感光性樹脂を利用したフォトリソグラフ技術に基づいており、そのため感光性樹脂の塗布、マスキング、露光、現像、及び熱処理等の工程を有するので、製造工程が複雑となり製造コストも高
5 くなるという問題がある。

一方、第 3 の従来技術は、樹脂の相分離技術に基づくものであり、フォトリソグラフ技術に基づくものではないので、上述の問題は発生しない。しかしながら、上述した第 1 ～ 3 の従来技術は、内部散乱層は有機材料を主骨格とした構造であるため、金属材料や誘電体等の無機材料からなる膜である反射膜との密着性に乏しく、反射膜が容易に剥離し易い
10 という問題がある。また、反射膜が蒸着やスパッタリング等の真空成膜法により形成される際に、内部散乱層から表面の吸着成分や内部の未反応成分がガスとして放出され、反射膜の光学特性（反射率、屈折率、透過色調等）を変質させるという問題を解消するものではない。

15 このような無機材料から成る反射膜との密着性のよい金属材料や誘電体等の無機材料を主骨格とした構造である薄膜の製造技術が、特許第 2 9 0 1 8 3 3 号公報等に記載されている。

この製造技術により製造された薄膜は、金属のアルコキシド系（又は金属アセチルアセトネート系）化合物から成る第 1 のゾル溶液と第 2 の
20 ゾル溶液から成り、第 1 のゾル溶液と第 2 のゾル溶液を混合した溶液をガラス基板に塗布することによりマイクロピット状の表層が形成される。

しかし、この方法で形成された薄膜の凸形状は選択された 2 種のゾル溶液の官能基ならびに分子量の大きさに制御されるものであり、径 2 0 0 n m 程度以上の大きさの凸形状を形成することができず、可視光（4
25 0 0 ～ 8 0 0 n m）を散乱する内部散乱層としてこの薄膜を使用することはできない。

本発明の目的は、無機材料から成る反射膜との密着性を向上させると共に、反射膜の光学特性が変質するのを防止することができると共に、少ない工程で凸形状の径の大きさを自在に制御することができる凸状膜及びその製造方法を提供することにある。

5

発明の開示

上記目的を達成するために、本発明の凸状膜は、基板上に形成された凸形状を呈する凸状膜であって、主骨格が無機材料であることを特徴とするものである。

10 また、本発明の凸状膜は、前記無機材料からなる成分を50質量%以上含有することを特徴とする。

本発明の凸状膜は、側鎖が有機材料で修飾された膜から成ることを特徴とする。

15 また、本発明の凸状膜は、平均表面粗さ R_a が $30 \sim 1000 \text{ nm}$ であることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、最大表面粗さ R_{max} が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記凸形状は、山形であることを特徴とする。

20 本発明の凸状膜は、前記凸形状の径は、可視光波長より大きいことを特徴とする。

本発明の凸状膜は、ヘイズ率が1%以上であることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、透過色調の値がハンターの色座標(a , b)のベクトル和を2乗した値、 $|a^2 + b^2|$ で表して10以下であることを特徴とする。

25 本発明の凸状膜は、前記凸状膜に対し可視光を垂直に入射したときの散乱透過光の角度分布が立体角で表して $\pm 20^\circ$ の範囲であることを特

徴とする。

本発明の凸状膜は、前記凸状膜に対し可視光を垂直に入射したときの反射光の散乱角度分布が立体角で表して正反射角の $\pm 40^\circ$ の範囲となることを特徴とする。

- 5 また、本発明の凸状膜は、反射型又は半透過型液晶表示装置に配される内部散乱層として用いられることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、防眩膜として用いられることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、複写機のコンタクトガラス又は自動車のサイドガラスの表面に形成されることを特徴とする。

- 10 本発明の凸状膜は、エレクトロルミネッセンス発光装置並びにそれを用いた液晶表示装置に用いられることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記凸状膜は、前記基板上に形成された第1の相と、前記第1の相の上に形成された前記凸形状を呈する第2の相とから成ることを特徴とする。

- 15 また、前記第1の相は、無機材料から成ることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記第1の相が前記基板に予め形成された下地層であることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記第2の相は、前記第1の相と同時に形成されることを特徴とする。

- 20 前記第1の相と前記第2の相との境界面が凹凸形状を呈することを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記第1の相は、少なくとも1種類の第1の金属化合物がゲル化反応により固化した成分を含有し、前記第2の相は、前記第1の金属化合物よりゲル化反応速度が遅い少なくとも1種類の第2
25 の金属化合物がゲル化反応により固化した成分を含有することを特徴とする。

-7-

本発明の凸状膜は、前記第 2 の金属化合物は、前記第 1 の金属化合物に対して濡れ性が低いことを特徴とする。

本発明の凸状膜は、少なくとも前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物、並びにゾル状塗布液を用いたゾルゲル法により形成されることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記ゾル状塗布液は、有機修飾された金属化合物を含有することを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記ゾル状塗布液は少なくとも 1 種類の溶媒を混合するものであり、前記溶媒のうち少なくとも 1 種類の溶媒は表面張力が 30 dy n / c m 以上であることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記ゾル状塗布液は、前記表面張力が 30 dy n / c m 以上である溶媒を 5 質量%以上含有することを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物の各々は、加水分解又は縮重合反応が可能な金属化合物であることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物の各々は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドであることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物のうち少なくとも 1 種類の金属化合物は、珪素アルコキシドであることを特徴とする。

上記目的を達成するために、本発明の凸状膜の製造方法は、ゾルゲル法により無機材料を主骨格とした構造を有する凸状膜を基板上に形成する凸状膜形成工程を有することを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記凸状膜は、前記無機材料からなる成分を 50 質量%以上含有することを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記凸状膜形成工程では、少なくとも 1 種類の第 1 の金属化合物及び少なくとも 1 種類の第 2 の金属化合物、並びにゾル状塗布液を前記基板上に塗布し、且つ前記塗布したゾル状塗布液をゲル化反応により固化することを特徴とする。

- 5 本発明の凸状膜は、前記凸状膜形成工程では、前記塗布されたゾル状塗布液をゲル化反応により固化させて、前記基板上に形成された第 1 の相と、前記第 1 の相の上に形成された突起形状の第 2 の相とに相分離することを特徴とする。

- 10 本発明の凸状膜は、前記第 2 の金属化合物は、前記第 1 の金属化合物よりゲル化反応速度が遅いことを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記第 2 の金属化合物は、前記第 1 の金属化合物に対して濡れ性が低いことを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記ゾル状塗布液は、有機修飾された金属化合物を含有することを特徴とする。

- 15 本発明の凸状膜は、前記ゾル状塗布液は少なくとも 1 種類の溶媒を混合するものであり、前記溶媒のうち少なくとも 1 種類の溶媒は表面張力が $30 \text{ dy n} / \text{c m}$ 以上であることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記ゾル状塗布液は、前記表面張力が $30 \text{ dy n} / \text{c m}$ 以上である溶媒を 5 質量% 以上含有することを特徴とする。

- 20 本発明の凸状膜は、前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物の各々は、加水分解又は縮重合反応が可能な金属化合物であることを特徴とする。

- 25 本発明の凸状膜は、前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物の各々は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドであることを特徴とする。

本発明の凸状膜は、前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物

のうち少なくとも１種類の金属化合物は、珪素アルコキシドであることを特徴とする。

上記目的を達成するために、本発明の凸状膜の製造方法は、第１の膜成分、第１の溶媒及び第２の溶媒の混合液から成るゾル状塗布液を基板上に塗布して混合層を形成する形成工程と、前記混合層から前記第１の溶媒を選択的に除去すると共に、前記第１の溶媒及び前記第１の膜成分を上側の上層に、前記第２の溶媒を下側の下層に相分離する相分離工程と、前記混合層から前記第２の溶媒を除去すると共に、前記第１の膜成分をゲル化するゲル化工程とを有することを特徴とするものである。

10 また、本発明の凸状膜の製造方法は、前記第１の溶媒は、前記第２の溶媒及び前記第１の膜成分を均一に溶解する溶媒であることを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第１の溶媒は前記第２の溶媒より沸点が低いことを特徴とする。

15 本発明の凸状膜の製造方法は、前記第１の溶媒は前記第２の溶媒より蒸発速度が速いことを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第２の溶媒は前記第１の膜成分の貧溶媒であることを特徴とする。

20 本発明の凸状膜の製造方法は、前記第１の溶媒は、前記第２の溶媒より表面張力が小さいことを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第１の膜成分は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドを加水分解又は縮重合反応させたゾル溶液であることを特徴とする。

25 本発明の凸状膜の製造方法は、前記第１の溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを含むアルコール類、アセトン、ア

セチルアセトンを含むケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルを含むエステル類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブを含むセロソルブ類、ヘキシレングリコールや1,2プロパンジオールを含むグリコール類の群から選択された単溶媒又は混合溶媒であることを特徴とする。

5 本発明の凸状膜の製造方法は、前記第2の溶媒は、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ で一般化される直鎖状で両端末に水酸基がついた $n = 2 \sim 10$ までのグリコール、又は $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n(\text{CHOH})_m\text{OH}$ ($n \geq 2, m \geq 1$) で一般化される多価アルコールの群から選択された単溶媒又は混合溶媒であることを特徴とする。

10 本発明の凸状膜の製造方法は、前記基板上に予め下地層を形成することを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記下地層は、第3の溶媒及び前記第2の膜成分を混合して他のゾル状塗布液とし、該他のゾル状塗布液を前記基板上に塗布して他の混合層を形成し、前記他の混合層から前記第3の溶媒を除去すると共に、前記第2の膜成分をゲル化することにより形成されることを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第3の溶媒は前記第2の膜成分を溶解する溶媒であることを特徴とする。

20 本発明の凸状膜の製造方法は、前記第2の膜成分は、前記第1の膜成分より極性が高いことを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第2の膜成分は、無機材料であることを特徴とする。

25 上記目的を達成するために、本発明の凸状膜の製造方法は、第1の膜成分、第2の膜成分、第1の溶媒及び第2の溶媒の混合液から成るゾル状塗布液を基板上に塗布して混合層を形成する形成工程と、前記混合層

から前記第 1 の溶媒を選択的に除去すると共に、前記第 1 の溶媒及び前記第 1 の膜成分を上側の層に、前記第 2 の溶媒及び前記第 2 の膜成分を下側の層に相分離する相分離工程と、前記混合層から前記第 2 の溶媒を除去すると共に、前記第 1 の膜成分及び前記第 2 の膜成分をゲル化するゲル化工程とを有することを特徴とするものである。

また、本発明の凸状膜の製造方法は、前記第 1 の溶媒は、前記第 2 の溶媒と前記第 1 の膜成分及び前記第 2 の膜成分とを均一に溶解する溶媒であることを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第 1 の溶媒は前記第 2 の溶媒より沸点が低いことを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第 1 の溶媒は前記第 2 の溶媒より蒸発速度が速いことを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第 2 の溶媒は前記第 1 の膜成分の貧溶媒であることを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第 1 の溶媒は、前記第 2 の溶媒より表面張力が小さいことを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第 2 の膜成分は、前記第 1 の膜成分より極性が大きいことを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第 1 の膜成分は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドを加水分解又は縮重合反応させたゾル溶液であることを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第 2 の膜成分は、無機材料であることを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、前記第 1 の溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを含むアルコール類、アセトン、ア

セチルアセトンを含むケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルを含むエステル類、ブチルセロソルブを含むセロソルブ類の群から選択された単溶媒又は混合溶媒であることを特徴とする。

本発明の凸状膜の製造方法は、記第 2 の溶媒は、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ で一般化される直鎖状で両端末に水酸基がついた $n = 2 \sim 10$ までのグリコール、又は $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n(\text{CHOH})_m\text{OH}$ ($n \geq 2, m \geq 1$) で一般化される多価アルコールの群から選択された単溶媒又は混合溶媒であることを特徴とする。

10 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の第 1 の実施の形態に係る凸状膜を有する光散乱反射基板の製造処理のフローチャートである。

第 2 図は、本発明の第 1 の実施の形態の光散乱反射基板の製造工程説明図である。

15 第 3 図は、第 1 図のステップ S 103 で形成される内部散乱層 206 の凸形状の説明図である。

第 4 図は、本発明の第 2 の実施の形態に係る凸状膜を有する光散乱反射基板の製造処理のフローチャートである。

第 5 図は、本発明の第 2 の実施の形態の光散乱反射基板の製造方法の
20 概念図である。

第 6 図は、本発明の第 2 の実施の形態の光散乱反射基板の製造工程説明図である。

第 7 図は、反射光の散乱角度分布及び散乱透過光の角度分布の制御方法の説明図であり、(a) は、内部散乱層 206 に反射膜 204 を形成した後に可視光が垂直に入射した場合、(b) は、内部散乱層 206 に
25 反射膜 204 を形成する前にバックライトが垂直に入射した場合を示す。

第 8 図は、本発明の第 3 の実施の形態の光散乱反射基板の製造方法の概念図である。

第 9 図は、本発明の第 3 の実施の形態の光散乱反射基板の製造工程説明図である。

- 5 第 10 図は、第 9 図 (c) の内部散乱層 404 の変形例を示す断面図であり、(a) は、上層 403 と下層 402 の境界面が凹凸形状となる場合、(b) は平面状となる場合を示す。

- 10 第 11 図は、本発明の第 2 の実施の形態に係る実施例 4, 5A, 5B の散乱透過光の角度分布を示すグラフであり、(a) は、下地層無しで内部散乱層 206 を形成した場合 (実施例 4)、(b) は、チタニア下地層の上に内部散乱層 206 を形成した場合 (実施例 5A)、(c) は、シリカ下地層の上に内部散乱層 206 を形成した場合 (実施例 5B) を示す。

- 15 第 12 図は、本発明の第 2 の実施の形態に係る実施例 4, 5A, 5B の反射光の散乱角度分布を示すグラフであり、(a) は、下地層無しで内部散乱層 206 を形成した場合 (実施例 4)、(b) は、チタニア下地層の上に内部散乱層 206 を形成した場合 (実施例 5A)、(c) は、シリカ下地層の上に内部散乱層 206 を形成した場合 (実施例 5B) を示す。

- 20 第 13 図は、本発明の第 3 の実施の形態に係る実施例 6 の光学特性を示すグラフであり、(a) は、散乱透過光の角度分布、(b) は、反射光の散乱角度分布を示す。

- 25 第 14 図は、本発明の第 3 の実施の形態に係る実施例 7 の光学特性を示すグラフであり、(a) は、散乱透過光の角度分布、(b) は、反射光の散乱角度分布を示す。

第 15 図は、本発明の第 3 の実施の形態に係る実施例 8 の光学特性を

示すグラフであり、（a）は、散乱透過光の角度分布、（b）は、反射光の散乱角度分布を示す。

第16図は、従来の内付け散乱反射板方式反射型LCDの概略構成を示す断面図である。

- 5 第17図は、第16図における光散乱反射基板18の概略構成を示す断面図である。

第18図は、第1の従来技術の光散乱反射基板の断面図である。

第19図は、第2の従来技術の光散乱反射基板の断面図である。

第20図は、第3の従来技術の光散乱反射基板の断面図である。

10

発明を実施するための最良の形態

- 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、基板上に形成された凸状膜であって、主骨格が無機材料であり、好ましくは側鎖が有機材料で修飾された膜から成ると、金属や誘電体等の無機材料からなる反射膜との密着性が向上すると共に反射膜の光学特性が変質するのを防止することができ、また、この凸状膜を基板上に形成する際に、予めまたは同時に他の膜を形成することでより基板との密着性の高い凸状膜を形成することができることを見出した。さらに、凸状膜を他の膜を同時に形成すると、凸状膜と他の膜との境界面が凹凸形状を呈する場合、
- 15
- アンカー効果により膜間の密着性を高くすることができることを見出した。
- 20

- また、本発明者は、平均表面粗さ R_a が30nm以上であると、凸状膜の凸形状の径が可視光波長より大きくすることができるので、可視光を散乱する内部散乱層としてこの凸状膜を使用することができることを見出した。
- 25

また、本発明者は、平均表面粗さ R_a が1000nm以下、好ましく

は 45 ~ 300 nm、より好ましくは 60 ~ 200 nm であると、凸状膜は反射膜との密着性が向上すると共に反射膜の光学特性が変質するのを防止することができ、且つ光の散乱に適した凸形状を呈することができることを見出した。

- 5 また、本発明者は、凸状膜を液晶ディスプレイの光散乱反射基板として使用する場合、凸状膜の上に被膜された反射膜はオーバーコートにより平坦化する必要があり、最大表面粗さ R_{max} が $10 \mu m$ 以下、好ましくは $3 \mu m$ 以下、より好ましくは $1.5 \mu m$ 以下であるであると、このオーバーコートが高膜厚を要する必要なく、且つ光の散乱に適した凹凸
- 10 形状を呈することができることを見出した。

- さらに、本発明者は、ヘイズ率が 1 % 以上、好ましくは 5 % 以上、より好ましくは 10 % 以上であると、凸状膜は光の散乱に適した凸形状を呈することを見出し、また、透過色調の値がハンターの色座標 (a , b) のベクトル和を 2 乗した値、 $|a^2 + b^2|$ で表して 10 以下、好ましくは
- 15 は 5 以下であると、透過光が着色されないので、透過モードで使用するのに最適な凸状膜を形成することができることを見出した。

- また、本発明者は、第 1 の相が、少なくとも 1 種類の第 1 の金属化合物が後述するゲル化反応により固化した成分を含有し、第 2 の相が、第 1 の金属化合物よりゲル化反応速度が遅い少なくとも 1 種類の第 2 の金属化合物がゲル化反応により固化した成分を含有すると、好ましくは、
- 20 第 2 の金属化合物が、第 1 の金属化合物に対して濡れ性が低いと、第 2 の相が第 1 の相の上に形成されるように相分離することができることに加え、第 2 の金属化合物は液滴形状として第 1 の相の上にしみ出すことができ、液滴形状を保持したまま固化することができ、その結果、第 2
- 25 の相の形状を光散乱に適した凸形状とすることができることを見出した。

さらに、本発明者は、内部散乱層が、少なくとも第 1 の金属化合物及

び第2の金属化合物、並びに少なくとも1種類の溶媒を混合したゾル状塗布液を用いたゾルゲル法により形成されると、好ましくは、無機材料からなる成分を50質量%以上含有すると、第1の金属化合物及び第2の金属化合物の種類及び配合比、溶媒の種類、並びにゾル状塗布液の塗布厚さの選択により、内部散乱層の形状を容易に制御することができる。5
ことに加え、内部散乱層の構造を無機材料が主骨格であって、側鎖の一部が有機材料で修飾された構造にするのを容易に行うことができ、内部散乱層の金属や誘電体等の無機物からなる反射膜との密着性をより向上させることができることを見出した。

10 さらに、本発明者は、第1の金属化合物及び第2の金属化合物の各々が、加水分解又は縮重合反応が可能な金属化合物であると、好ましくは、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシド、さらに好ましくは、第1の金属化合物及び第2の金属化合物のうち少なくとも1種類の金属化合物が、珪素アルコキシドである、塗布されたゾル状塗布液のゲル化反応による固化を促進15
することができ、内部散乱層の製造工程を容易にして製造コストを下げることもできることに加え、形成された内部散乱層は可視光域において光学的吸収を生ずることが無く、このような内部散乱層を有する光散乱反射基板を半透過型LCD又は投写型ディスプレイに好適に用いることができること、及び内部散乱層において第1の金属化合物及び第2の金属化合物を確実に相分離させることができることを見出した。20

さらに、本発明者は、内部散乱層における第1の金属化合物がゲル化反応により固化した成分と第2の金属化合物がゲル化反応により固化した成分との組成比を $x : 1 - x$ としたと、 x が0.1～0.9、好ましくは、0.2～0.8、さらに好ましくは、0.3～0.7であると、25
内部散乱層の第2の相の形状を光散乱に適した凸形状とすることができる

ることを見出した。

このとき、第 1 及び第 2 の金属化合物は、夫々 1 種類の金属化合物であっても、複数種類の金属化合物であってもよい。

さらに、本発明者は、第 1 の膜成分、第 1 の溶媒及び第 2 の溶媒の混合液から成るゾル状塗布液を基板上に塗布して塗布層を形成すると、ゾル状塗布液中の第 1 の膜成分の単位面積あたりの重量を制御することにより、製造された凸状膜の表面粗さを自在に制御することができ、塗布層から第 1 の溶媒を選択的に除去すると共に、第 1 の溶媒及び第 1 の膜成分を上側の層に、第 2 の溶媒を下側の層に相分離するので、相分離を効率よく行うことができ、塗布層から第 2 の溶媒を除去すると共に、第 1 の膜成分をゲル化することにより、多くの工程を必要とすることなく凸状膜を製造することを見出した。

さらに、本発明者は、基板上に予め形成される下地層の構造は、無機材料から成ると、確実に基板との密着性のよい凸状膜を形成することができることを見出した。

さらに、本発明者は、第 1 の膜成分、第 2 の膜成分、第 1 の溶媒及び第 2 の溶媒の混合液から成るゾル状塗布液を基板上に塗布して塗布層を形成すると、ゾル状塗布液中の第 1 の膜成分の単位面積あたりの重量を制御することにより、製造された凸状膜の表面粗さを自在に制御することができ、塗布層から第 1 の溶媒を選択的に除去すると共に、第 1 の溶媒及び第 1 の膜成分を上側の層に、第 2 の溶媒及び第 2 の膜成分を下側の層に相分離するので、相分離を効率よく行うことができ、塗布層から第 2 の溶媒を除去すると共に、第 1 の膜成分及び第 2 の膜成分をゲル化することにより、多くの工程を必要とすることなく凸状膜を製造することができることを見出した。

以下、本発明の実施の形態に係る凸状膜を図面を参照しながら詳細に

説明する。

第 1 図は、本発明の第 1 の実施の形態に係る凸状膜を有する光散乱反射基板の製造処理のフローチャートである。

一般に、ゾルゲル法とは、金属と有機物又は無機物との化合物をゾル
5 状溶液とし、ゾル状溶液中で化合物の加水分解又は縮重合反応を進ませてゾル状溶液をゲル化反応により固化させ、さらに、固化したゾル状溶液を加熱して金属酸化物の固体を生成する方法である。

尚、ゲル化反応とは、1 種類又は複数種類の金属化合物が脱水縮重合
10 反応により、金属－酸素－金属からなるネットワークを形成してポリマ
ー化することである。

第 1 図において、まず、複数種類の金属化合物及び溶媒を混合したゾ
ル状塗布液 1 を作成する（ステップ S 1 0 1）。

混合される金属化合物としては、珪素、アルミニウム、チタン、ジル
コニウム、若しくはタンタル等の金属の金属のアルコキシド、金属カル
15 ボキシレート、硝酸塩、塩化物、若しくはオキシ塩化物等が用いられる
が、特に、本発明の実施の形態に係る光散乱反射基板を半透過型 LCD
や投写型ディスプレイ用透過スクリーンに用いる場合には、画像を本来
の色調で確実に表示するため、可視光域において光学的吸収を生ずるこ
とが無い金属の化合物が好適に用いられる。

20 また、混合される金属化合物としては、後述する表面張力の大きい溶
媒の作用を増して、複数種類の金属化合物の相分離を確実にを行うため、
ゾル状塗布液 1 を乾燥させる際に、表面張力の大きい溶媒より蒸発速度
の速い溶媒を生成する金属化合物が好適に用いられる。

さらに、混合される溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパ
25 ノール、ブタノールを含むアルコール類、アセトン、アセチルアセトン
を含むケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルを含むエステ

ル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールを含む２価アルコール（グリコール）類、グリセリンを含む３価アルコール類、４つ以上の水酸基を分子内に有する多価アルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブを含むセロソルブ類、若しくは水等
5 が用いられる。経験上、表面張力の大きい溶媒を少なくとも５質量％、好ましくは１０質量％以上ゾル状塗布液１に含有させると、ゾル状塗布液１を乾燥させる際に、複数種類の金属化合物の相分離を促進させる効果があることが知られているため、表面張力が３０dyn/cm以上であるエチレングリコールを含む２価アルコール類、グリセリンを含む３
10 価アルコール類、多価アルコール類、若しくは水が特に好適に用いられる。

さらに、ゾル状塗布液１に混合される物としては、アセチルアセトンを含むβ-ジケトン類、若しくはアセト酢酸エチルを含むβ-ケトエステル類を含むキレート化剤が好適に用いられる。これらのキレート化剤
15 は金属のアルコキシドを含む金属化合物にキレート配位し、金属化合物の反応性を抑える効果があるため、ゾル状塗布液１を混合する際の調整剤として好都合であり、もって複数種類の金属化合物の相分離を正確に制御することができる。

次いで、ステップＳ１０２において、ステップＳ１０１で作成された
20 ゾル状塗布液１をガラス基板２００に塗布して、ガラス基板２００上に混合層２０１を形成する（第２図（ａ））。

続く、ステップＳ１０３では、ガラス基板２００上に形成された混合層２０１の乾燥（ゾル状塗布液１に含有される溶媒の蒸発）を行い、凸形状を呈する内部散乱層２０６を形成する。

25 混合層２０１の乾燥方法としては、ゾル状塗布液１中の溶媒を蒸発させることができればよく、例えば、風乾、若しくは混合層２０１を１０

0℃以上に加熱する方法が用いられ、溶媒の沸点が高く且つ蒸発速度が遅いときは、200℃以上に加熱する方法が用いられる。

上述のいずれの乾燥方法によっても混合層201が乾燥する際に、後述する凸形状形成メカニズムにより、複数種類の金属化合物の相分離が進み、光散乱機能を有する内部散乱層206が形成される。

凸形状形成メカニズムについては、明瞭に説明するのが困難であるが、凸形状が形成される過程の観察の結果、本発明者は、以下に説明する2つの仮説を類推するに至った。

(1) 複数種類の金属化合物の加水分解又は縮重合反応の速度差に基づく仮説

混合層201に含有される複数種類の金属化合物の各々について、その加水分解又は縮重合反応の速度（以下「ゲル化反応速度」という。）が互いに異なれば、複数種類の金属化合物のうち最もゲル化反応速度が早い少なくとも1つの種類の金属化合物（以下「A群」という。）が選択的にゲル化反応による固化を開始し、平坦な形状で固化してガラス基板200の表面上に下層202を形成する（第2図（b））。

また、下層202が固化する際に、A群よりゲル化反応速度が遅い他の種類の金属化合物（以下「B群」という。）が下層202の表面上に液滴としてしみ出す。このとき、B群のA群に対する濡れ性が低ければ、しみ出したB群は液滴形状を保持したままゲル化反応による固化を開始して突起状の上層203として固化する（第2図（b））。

(2) 複数種類の金属化合物の溶解度差に基づく仮説

混合層201に含有される複数種類の金属化合物の各々について、溶媒に対する溶解度が互いに異なれば、まず溶解度の小さいA群が沈殿析出し、平坦な形状で固化してガラス基板200の表面上に下層202を形成する（第2図（b））。

その後、A群より溶解度の大きいB群が下層202上に沈殿析出する。このとき、B群のA群に対する濡れ性が低ければ、B群は液滴形状で沈殿析出して突起状の上層203として固化する（第2図（b））。

いずれの仮説にせよ、A群とB群の相分離が進む過程で、下層202
5 及び上層203からなり、凸形状を呈する内部散乱層206が形成される。

このとき形成される内部散乱層206の凸形状は、第2図（b）に示す凹部が下層202で形成され、凸形状が上層203で形成されるような形状だけでなく、下層202の表面が全て上層203で覆われるような形状であってもよく、いずれの形状でも、凸形状の直径及び高さは夫々、
10 1～1000 μm 及び0.1～100 μm の範囲で形成され、凸形状と凹部とのつながりは緩やかな傾斜形状となり、その傾斜角は概ね25°以下となる。

尚、第1図の処理によって製造される光散乱反射基板をLCDに使用
15 できるものとするためには、LCDの画素の大きさ等から規定される所望の光散乱特性を光散乱反射基板が実現する必要がある、そのためには、内部散乱層206の凸形状の直径及び高さが夫々、5～100 μm 及び0.3～2 μm の範囲にあり、凸形状と凹部とのつながりの傾斜角が15°以下にあることが好ましい。

20 また、所望の内部散乱層206の凸形状を形成させるためには、金属のアルコキシドの加水分解又は縮重合反応の過程で酸触媒等を利用してゲル化反応速度を制御してもよく、ゲル化反応速度を制御するためには酸触媒の濃度や反応時間等を制御すればよい。

また、下層202においてはゲル化反応速度が早い金属化合物（A群）
25 のゲル化反応により固化した成分がリッチであり、上層203においてはゲル化反応速度が遅い金属化合物（B群）のゲル化反応により固化し

た成分がリッチであるが、A群とB群を厳密に下層202と上層203に相分離させる必要はなく、下層202に多少のB群、若しくは上層203に多少のA群が含まれていてもよい。

第3図は、第1図のステップS103で形成される内部散乱層206の凸形状の説明図であり、(a)は、チタンアルコキシドであるA群と珪素アルコキシドであるB群との組成比が0.3:0.7の場合を表し、(b)は、A群とB群との組成比が0.5:0.5の場合を表し、(c)は、A群とB群との組成比が0.7:0.3の場合を表す。第3図(b)において、凸形状の直径及び高さは夫々略50~100 μ m及び1~2 μ mである。

第1図に戻り、ステップS104において、形成された内部散乱層206の上に反射膜204を形成し(第2図(c))、本処理を終了する。

形成される反射膜204は内部散乱層206の凸形状の上に均一の厚さで形成されるため、反射膜204も凸形状を呈する。

15 反射膜204としては50%以上の反射率を有する金属薄膜が用いられる。

金属薄膜の材料としては、アルミニウム、銀、若しくはこれらの金属を主成分とする合金から選択され、金属薄膜は単層でも、複数種類の金属からなる複層でもよい。また、金属薄膜の反射率を向上させるため、
20 誘電体からなる増反射層を金属薄膜に加えてもよい。

第2図(c)は、第1図の光散乱反射基板製造処理によって製造される光散乱反射基板の概略構成を示す断面図である。

第2図(c)において、光散乱反射基板は、ガラス基板200と、ガラス基板200の表面上に形成されたA群を主成分とする下層202及び下層202の上に点在する突起状のB群を主成分とする上層203からなる内部散乱層206と、下層202及び上層203の上に形成され

た金属薄膜から成る反射膜 204 とを備える。

この反射膜 204 は、金属薄膜の酸化防止及び化学的な耐久性向上のため、金属薄膜の上下に安定な金属酸化物の膜 205 を成膜し、サンドイッチ構造にしてもよい（第 2 図（d））。

- 5 金属薄膜及び金属酸化物の膜 205 の膜厚は、反射光の干渉による着色が発生しないように決定され、これらの膜厚を変化させることにより反射率を任意に変更することができる。

- 第 1 図の処理によれば、複数種類の金属化合物及び溶媒を混合してゾル状塗布液 1 を作成し（ステップ S 101）、作成されたゾル状塗布液
10 1 をガラス基板 200 上に塗布し（ステップ S 102）、ガラス基板 200 上に塗布されたゾル状塗布液 1 を乾燥することによって内部散乱層 206 を形成する（ステップ S 103）ので、内部散乱層 206 の形成に多くの工程を必要とせず、また、複数種類の金属化合物がチタンアルコキシド及び珪素アルコキシドを含む金属のアルコキシドであるので、
15 金属薄膜からなる反射膜 204 との密着性を向上することができることに加え、内部散乱層 206 の表面の吸着成分や内部の未反応成分がガスとして放出されることもない。その結果、光散乱反射基板の製造コストを低くすることができることに加え、反射膜 204 が容易に剥離し且つ光学特性が変質するのを防止することができる。

- 20 また、ステップ S 104 において、形成された内部散乱層 206 の上には半透過膜が形成されてもよく、半透過膜としては誘電体薄膜が用いられる。

- 誘電体薄膜は、低屈折率層と高屈折率層とからなる一組が複数形成された多層膜として形成される。低屈折率層の材料としては、酸化珪素、
25 若しくはフッ化マグネシウムが主に用いられ、高屈折率層の材料としては、酸化チタン、若しくは酸化タンタルが主に用いられる。誘電体薄膜

は、光学的吸収を生ずることが無いため、半透過膜として好適に用いられる。

尚、第1図の処理により製造される光散乱反射基板（第2図（c））は、上述の内付け散乱反射方式の反射型LCD、半透過型LCD、若しくは投写型ディスプレイ用透過スクリーンに用いられるだけでなく、「月刊FPD Intelligence 2000年2月号（第66頁～第69頁）」に記載された外付け散乱反射方式、前方拡散板方式、若しくは液晶散乱方式の反射型LCD、半透過型LCD、若しくは投写型ディスプレイ用透過スクリーンに用いられてもよい。

10 また、本光散乱反射基板の光散乱特性は入射光の正反射方向に対して $\pm 15^\circ$ 以上の範囲で均一な反射率を有するものであり、上述した各方式の反射型LCDに用いられる光散乱反射基板に要求される光散乱特性を概ね満足し、さらに、本光散乱反射基板の反射率、及び透過率は共に50%以上であり、上述した各方式の半透過型LCD、若しくは投写型
15 ディスプレイ用透過スクリーンに用いられる光散乱反射基板に要求される反射率、及び透過率を概ね満足する。

尚、ステップS103において、A群及びB群の縮重合反応が進行すると、下層202及び上層203の組織が緻密化して下層202及び上層203とも強固な相となるが、一方でA群及びB群の体積収縮が進行
20 して下層202及び上層203の内部に膜応力が発生する。

この膜応力は、下層202及び上層203の膜厚に比例して大きくなり、特に膜厚が $1\mu\text{m}$ を超えるときには、下層202及び上層203にしばしばクラックが発生し、ガラス基板200との密着力が低下する等の問題が生じるため、膜応力を緩和する必要がある。

25 この膜応力を緩和するためには、金属と有機官能基とが直接結合した金属化合物が好適に用いられる。

膜応力を有効に緩和する有機官能基としては、アリル基、アルキル基、ビニル基、グリシジル基、フェニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、若しくはアミノ基等が知られており、これらの有機官能基と金属とが直接結合した金属化合物としては、シラン化合物に類する金属化合物が数多く知られている。特に、シラン化合物に類する金属化合物は安価、且つ入手しやすいものが多いので、ステップ S 1 0 1 の金属化合物として好適に用いてもよい。

第 4 図は、本発明の第 2 の実施の形態に係る凸状膜を有する光散乱反射基板の製造処理のフローチャートである。以下の第 4 図の説明において、第 5 図の第 2 の実施の形態の光散乱反射基板の製造方法の概念図、及び第 6 A, 6 B 図の第 2 の実施の形態の光散乱反射基板の製造工程説明図を適宜参照する。

以下、本発明の第 2 の実施の形態は、第 1 の実施の形態とゾルゲル法を利用して凸状膜を形成する点で基本的に同じであるため、同一のものには同一の番号を付して重複した説明を省略する。

第 4 図において、まず、溶媒 A、溶媒 B、及び膜成分 C を混合したゾル状塗布液 2 を作成する（ステップ S 1 0 1）。

溶媒 A は、溶媒 B 及び膜成分 C を均一に溶かす溶媒であり、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを含むアルコール類、アセトン、アセチルアセトンを含むケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルを含むエステル類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブを含むセロソルブ類、ヘキシレングリコールや 1, 2 プロパンジオールを含むグリコール類から成る単溶媒又は混合溶媒が用いられる。

溶媒 B は、溶媒 A より沸点が高く蒸発速度が低い溶媒であり、膜成分 C の貧溶媒である。これにより、溶媒 A が優先的に蒸発してゾル状塗布

液 2 中の溶媒 B の濃度が相対的に高まり、互いに相溶しない溶媒 B と膜成分 C の相分離が促進される。具体的には、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ で一般化される直鎖状で両端末に水酸基がついたグリコール、又は $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n(\text{CHOH})_m-\text{OH}$ ($n \geq 2, m \geq 1$) で一般化される多価アルコール等からなる単溶媒又は混合溶媒が有効である。このとき、 n が 10 以上では融点が高くなり過ぎコーティング液とすることが困難であるので、 $n = 2 \sim 10$ までのグリコールを使用するのが好ましい。また、同じグリコールであっても、1, 2 プロパンジオール（通称プロピレングリコール (HOCHOHCH_3)）や、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール（通称ヘキシレングリコール ($\text{CH}_3\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)）等、表面張力が小さい溶媒（例えば $30 \text{ dy n} / \text{cm}$ 以下）を溶媒 B として使用した場合は相分離が起こらないため、このようなグリコールを用いることは望ましくないことが経験的に知られている。

溶媒 B の例としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール等を例示できる。

尚、蒸発速度とは、 25°C において酢酸 n -ブチル ($\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) の蒸発時間を 100 として求められる比較蒸発速度であり、以下の式により求められる。

比較蒸発速度

$$= (\text{酢酸 } n\text{-ブチルの蒸発時間}) / (\text{求める溶剤の蒸発時間}) \times 100$$

膜成分 C は、主骨格が無機材料で形成される化合物であり、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドを加水分解又は縮重合反応させたゾル溶液である。これらの金属のアルコキシドは入手が容易であり、常温・常圧で安定し、且

つ毒性がなく、もって光散乱反射基板の製造工程を容易にして製造コストを下げるができることに加え、可視光域において光学的吸収を生ずることが無いため、透過光が着色されることがなく、透過モードで使用するのに最適な凸状膜を形成することができる。

- 5 次いで、ステップS 1 0 2において、ゾル状塗布液 2 をガラス基板 2 0 0 に塗布して（第 5 図の塗布工程）、ガラス基板 2 0 0 上に混合層 2 0 1 を形成した後（第 6 図（a））、ステップS 1 0 3' で混合層 2 0 1 が形成されたガラス基板 2 0 0 を室温放置することにより（第 5 図の室温放置工程）、混合層 2 0 1 から溶媒 A を蒸発させて、混合層 2 0 1
- 10 を溶媒 B が主として成る下側の下層 2 0 2 と、膜成分 C が主として成る上側の上層 2 0 3 とに相分離する（第 6 図（b））。

- 混合層 2 0 1 の相分離は、ゾル状塗布液 2 に含有される溶媒 A が優先的に蒸発することにより促進される。また、この相分離は、上層 2 0 3 と下層 2 0 2 との極性（表面張力）及び比重の差を利用している。すな
- 15 わち、本実施の形態のように、基板が表面エネルギーが大きいガラスから成る場合、膜成分 C から成る上層 2 0 3 より極性が高い溶媒 B から成る下層 2 0 2 がガラス基板 2 0 0 の表面を覆う方がその濡れ性からエネルギー的に有利であり、また、溶媒 B は膜成分 C より比重が大きいため、第 6 図（b）のように相分離が行われる。

- 20 膜成分 C は溶媒 B に対する濡れ性が悪いため、主として膜成分 C から成る上層 2 0 3 は、下層 2 0 2 の表面に分散する。即ち、下層 2 0 2 上に分散された上層 2 0 3 は、各々凸形状を呈する。尚、上層 2 0 3 は下層 2 0 2 の表面に分散するのではなく、上層 2 0 3 に下層 2 0 2 の表面が全て覆われるような凹凸形状であってもよい。

- 25 この凸形状の形状の制御は上層 2 0 3 の表面粗さ、すなわち上層 2 0 3 の表面の最大表面粗さ（R max）及び平均表面粗さ（R a）を制御す

ることにより行われる。表面粗さの制御は、膜成分 C 及び溶媒 B の極性、ゾル状塗布液 2 中の膜成分 C の単位面積あたりの重量を調整することにより行われる。即ち、膜成分 C の極性が低く、溶媒 B の極性が高く、ゾル状塗布液 2 中の膜成分 C の単位面積あたりの重量が大きいほど、膜成分 C の濡れ性が悪くなるため表面粗さは大きくなる。

これらのパラメータの中で、ゾル状塗布液 2 中の膜成分 C の単位面積あたりの重量が表面粗さに最も強い影響を与えることが経験上知られている。

上層 203 の表面粗さは、ゾル状塗布液 2 中の膜成分 C の単位面積あたりの重量を $0.1 \text{ ng/cm}^2 \sim 10 \mu\text{g/cm}^2$ より好ましくは $1 \text{ ng/cm}^2 \sim 1 \mu\text{g/cm}^2$ の範囲にすることにより、 R_{max} を $10 \mu\text{m}$ 以下、 R_a を $30 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲に制御することが望ましい。上層 203 の R_a が 30 nm 未満では内部散乱層 206 の光の散乱がほとんど起こらなくなり、また R_{max} が $10 \mu\text{m}$ を越え、 R_a が 1000 nm を越えると、内部散乱層 206 とガラス基板 200 との密着性の低下や内部散乱層 206 の黄変を生じる。

さらに、上層 203 の表面粗さは、 R_{max} を $3 \mu\text{m}$ 以下、 R_a を $45 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲に制御することが好ましい。これにより、凸形状の径が可視光波長以上となり、可視光の散乱を行うことができる。また、可視光の散乱を確実に行うためには、 R_{max} を $1.5 \mu\text{m}$ 以下、 R_a を $60 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲に制御することがより好ましい。

続くステップ S103'' では、ステップ S103' で相分離された上層 203 及び下層 202 を加熱することにより（第 5 図の加熱工程）、光散乱機能を有する内部散乱層 206 を形成する。

この加熱処理では、溶媒 B から成る下層 202 を蒸発させる一方、凸形状の上層 203 は膜成分 C がゲル化することにより固化する（第 6 図

(c))。このため、上述した表面粗さの制御ではなく、膜成分Cのゲル化反応速度を制御することによっても、所望の内部散乱層206の凸形状に形成することができる。このゲル化反応速度は、酸触媒の濃度や反応時間等により制御することができる。

5 このゲル化反応が進行すると、膜成分Cから成る内部散乱層206の組織が緻密化して強固な相となる一方で膜成分Cの体積収縮が進行し、内部散乱層206の内部に膜応力が発生する。この膜応力は、内部散乱層206が凸形状を形成することに起因するものであり、膜厚に比例して大きくなる

10 内部散乱層206中に膜応力が発生すると、内部散乱層206中にクラックが発生し、ガラス基板200との密着力が低下する等の問題が生じる。そのため、この膜応力を緩和する有機修飾された金属のアルコキシドが膜成分Cとして好適に用いられる。

一般に、膜応力を有効に緩和する有機官能基としては、アリル基、アルキル基、ビニル基、グリシジル基、フェニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、若しくはアミノ基等が知られており、これらの有機官能基と金属とが直接結合した金属化合物としては、シラン化合物に類する金属化合物が数多く知られている。特に、シラン化合物に類する金属化合物は安価、且つ入手しやすいものが多いので、膜成分Cとして好適に
15 用いてもよい。

また、膜成分Cは無機材料を主骨格とし、その側鎖には耐熱性に優れる有機官能基が有機修飾されたものが好ましい。耐熱性の乏しい有機官能基は熱分解より黄変したり脱離しやすいため、このような有機官能基で有機修飾された膜成分Cがゲル化したときにその内部にクラックが発生する可能性がある。
20 25

一般に、耐熱性が最も優れる有機官能基としては、アルキル基、フェ

ニル基であるが（例えば、300℃以上）、塗布する厚みによっては、その他の官能基、例えば、アリル基、ビニル基、グリシジル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、若しくはアミノ基など、又はこれらを複数混合したもの好適に用いてもよい。

- 5 上述のように形成された内部散乱層206は、JIS-K7105-1981に記載されている曇価測定法により測定される光の散乱指標であるヘイズ率が1%以上、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上となるように製造され、また、JISR3106に記載されている光の透過色調の指標であるハンターの色座標（a, b）のベクトル和を
10 2乗した値、 $|a^2 + b^2|$ により表される透過色調の値が10以下、より好ましくは5以下となるように製造される。

次に、ステップS104において、ステップS103”で形成された内部散乱層206の上に反射膜204を形成し（第6図（d））、本処理を終了する。

- 15 反射膜204は凸形状又は凹凸形状の内部散乱層206の上に均一の厚さで形成されるため、反射膜204は凹凸形状を呈する。

反射膜204としては金属薄膜、又は50%以上の反射率を有する誘電体の薄膜が用いられる。

- 20 反射膜204の材料に金属薄膜を用いる場合は、アルミニウム、銀、若しくはこれらの金属を主成分とする合金から選択され、金属薄膜は単層でも、複数種類の金属からなる複層でもよい。また、金属薄膜の反射率を向上させるため、誘電体からなる増反射層を金属薄膜に加えてもよい。

- 25 一方、反射膜204の材料に誘電体の薄膜を用いる場合は、反射膜204は、低屈折率層と高屈折率層とからなる一組が複数形成された多層膜として形成される。低屈折率層の材料としては、酸化珪素、若しくは

フッ化マグネシウムが主に用いられ、高屈折率層の材料としては、酸化チタン、若しくは酸化タンタルが主に用いられる。誘電体薄膜は、光学的吸収を生ずることが無いため、半透過膜として好適に用いられる。

さらに、内部散乱層 206 と反射膜 204 の境界面、及び反射膜 204 の表面に、酸化防止及び化学的な耐久性向上のために安定な金属酸化物の膜 205 を配してもよい（第 5 図（e））。反射膜 204 及び金属酸化物の膜 205 の膜厚は、反射光の干渉による着色が発生しないように決定され、これらの膜厚を変化させることにより反射率を任意に変更することができる。

10 また、外光を目視方向に集中させることにより明るい表示画面をもつ半透過型 LCD を実現する場合、光散乱反射基板は、反射光の散乱角度分布が立体角で表して正反射角の $\pm 40^\circ$ の範囲、散乱透過光の角度分布が立体角で表して $\pm 20^\circ$ の範囲となることが望ましい。

以下、光散乱反射基板の反射光の散乱角度分布及び散乱透過光の角度分布の制御方法を第 7 図を用いて説明する。

第 7 図は、反射光の角度分布及び散乱透過光の角度分布の制御方法の説明図であり、（a）は、内部散乱層 206 に反射膜 204 を形成した後に可視光が垂直に入射した場合、（b）は、内部散乱層 206 に反射膜 204 を形成する前にバックライトが垂直に入射した場合を示す。

20 第 7 図において、内部散乱層 206 の表面に形成される凸形状は緩やかな傾斜形状を呈するため、内部散乱層 206 の表面に均一の厚さで形成される反射膜 204 に関しても、その表面は同様に緩やかな傾斜形状となる（第 7 図（a））。

このような反射膜 204 に対して可視光を垂直に入射したとき、内部散乱層 206 や反射膜 204 の屈折率や反射率の影響を考慮しない場合、25 反射光の散乱角度の最大値は傾斜角の最大値 θ の 2 倍となる（第 7 図

(a))。また、このような反射膜 204 を内部散乱層 206 の表面に形成する前に、バックライトを内部散乱層 206 に垂直に入射したとき、散乱透過光の角度の最大値は傾斜角の最大値 θ となる(第 7 図 (b))。

つまり、内部散乱層 206 の傾斜角の最大値 θ を制御することにより
5 反射光の散乱角度分布及び散乱透過光の角度分布を制御することができる。

上記第 2 の実施の形態(第 4 図)の処理によれば、2 種の溶媒 A、B 及び膜成分 C を混合してゾル状塗布液 2 を作成し(ステップ S 101)、作成されたゾル状塗布液 2 をガラス基板 200 に塗布して、混合層 201
10 1 をガラス基板 200 上に形成し(ステップ S 102)、混合層 201 が形成されたガラス基板 200 を室温放置することにより、溶媒 A を揮発させると共に上層 203 及び下層 202 の相分離を行った後(ステップ S 103')、混合層 201 を加熱することにより、下層 202 中の溶媒 B を蒸発させると共に上層 203 中の膜成分 C をゲル化して、内部
15 散乱層 206 を形成する(ステップ S 103'')ので、少ない工程で内部散乱層 206 表面に形成される凸形状の大きさを自在に制御することができる。また、内部散乱層 206 は、主骨格が無機材料で形成される化合物から成る膜成分 C により形成されるので、内部散乱層 206 に形成される無機材料から成る反射膜 204 (ステップ S 104)との密着
20 性を向上させることができる。さらに、内部散乱層 206 は有機材料が主骨格でないので、内部散乱層 206 の表面の吸着成分や内部の未反応成分がガスとして放出するのを防止することができ、反射膜 204 の光学特性が変質するのを防止することができる。

また、第 2 の実施の形態において、ガラス基板 200 と内部散乱層 2
25 06 との密着性を向上させるためにガラス基板 200 の表面に下地層を予め形成しておいてもよい。

この下地層の製造工程は、溶媒 X 及び膜成分 Y を混合したゾル状塗布液 2' をガラス基板 200 上に均一に塗布する工程と、溶媒 X の蒸発と膜成分 Y のゲル化のための加熱工程とから成る。

溶媒 X は、膜成分 Y を溶かす溶媒であればよく、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを含むアルコール類、アセトン、アセチルアセトンを含むケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルを含むエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールを含む 2 価アルコール（グリコール）類、グリセリンを含む 3 価アルコール類、4 つ以上の水酸基を分子内に有する多価アルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブを含むセロソルブ類、若しくは水等から成る単溶媒又は混合溶媒が用いられる。

膜成分 Y は、無機材料であり、この膜成分 Y をゲル化したものを下地層として用いることにより、ゲル化した膜成分 C を主成分とする内部散乱層 206 より確実に極性の大きい下地層を形成することができ、内部散乱層 206 のガラス基板 200 に対する密着性が確実に向上する。

次に、本発明の第 3 の実施の形態に凸状膜を有する光散乱反射基板の製造方法を図面を参照して詳述する。

本発明の第 3 の実施の形態に係る光散乱反射基板の製造方法は、第 4 図のフローチャートに従って該光散乱反射基板の製造処理を行う。以下の説明において、第 8 図の第 3 の実施の形態の光散乱反射基板の製造方法の概念図、及び第 9 図の第 3 の実施の形態の光散乱反射基板の製造工程説明図を適宜参照する。

第 4 図において、まず、2 種の溶媒 A, B と 2 種の膜成分 C, D を混合したゾル状塗布液 3 を作成する（ステップ S101）。

膜成分 D は、溶媒 A 及び溶媒 B に相溶する無機材料であるため、膜成分 C より確実に極性を大きくすることができ、以て、後述の相分離を促

進することができる。またこの相分離によりガラス基板 200 とゲル化した膜成分 C を主成分とする上層 403 との間にゲル化した第 2 の膜成分が介装されることになり、以て、内部散乱層 206 のガラス基板 200 に対する密着性を向上することができる。

- 5 また、反応性の高い金属のアルコキシドを膜成分 C に用いる場合には、アセチルアセトンを含む β -ジケトン類、若しくはアセト酢酸エチルを含む β -ケトエステル類を含むキレート配位子により安定化処理をする
10 とよい。キレート配位子により安定化処理をすると取り扱いやすくなる上に、安定化処理した材料は、キレート配位子を変えることでその極性
15 を変更できるので、相分離を制御できる。

- 次いで、ステップ S102 において、ゾル状塗布液 3 をガラス基板 200 に塗布して（第 8 図の塗布工程）、ガラス基板 200 上に混合層 401 を形成した後（第 9 図（a））、ステップ S103' で混合層 401 が形成されたガラス基板 200 を室温放置することにより（第 8 図の
15 室温放置工程）、混合層 401 から溶媒 A を蒸発させて、混合層 401 を溶媒 B 及び膜成分 D から成る下側の下層 402 と、溶媒 A 及び膜成分 C から成る上側の
20 上層 403 とに相分離する（第 9 図（b））。

 混合層 401 の相分離は、ゾル状塗布液 3 に含有される溶媒 A が優先的に蒸発することにより促進される。

- 20 この相分離は、第 2 の実施の形態と同様、上層 403 と下層 402 の極性及び比重の差を利用したものである。また、この相分離の結果、下層 402 は膜成分 D がリッチとなるが、上層 403 に多少の膜成分 D が含まれていてもよい。

- また、この相分離により得られる上層 403 の表面形状及びその制御
25 は、第 2 の実施の形態と同様となる。このため、上層 403 の表面粗さは、第 2 の実施の形態と同様ゾル状塗布液 3 中の膜成分 C の単位面積当

5 　　たりの重量を制御することにより、 R_{\max} を、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\ \mu\text{m}$ 以下に制御することが望ましく、また、 R_a を $30\sim1000\ \text{nm}$ の範囲、好ましくは $45\sim300\ \text{nm}$ の範囲、より好ましくは $60\sim200\ \text{nm}$ の範囲に制御することが望ましい。

　　続くステップS103''では、ステップS103'で相分離された上層403及び下層402を加熱することにより（第8図の加熱工程）、光散乱機能を有する内部散乱層404を形成する。（第9図（c））。

10　　この加熱工程では、溶媒Bを下層402から蒸発させる一方、膜成分Dをゲル化することにより下層402を固化する。

　　また、ゾル状塗布液3として混合されるものによっては、上記室温放置工程を設けなくても、この加熱工程の際に、上記相分離、下層402からの溶媒Bの蒸発、及び膜成分Dのゲル化を同時に行うことができる。

15　　また、凸形状の上層403は膜成分Cがゲル化することにより固化する。このとき、上層403に膜成分Dが含まれている場合は、膜成分C、Dの共重合化合物がゲル化することにより固化する。このため、上述した表面粗さの制御ではなく、膜成分C、D及びその共重合化合物のゲル化反応速度を制御することによっても、所望の内部散乱層404の凸形状に形成することができる。このゲル化反応速度は、酸触媒の濃度や反
20　　応時間等により制御することができる。

　　尚、ゲル化した膜成分Dを主成分とする下層402は、ゲル化した膜成分Cを主成分とする下層402と違い基本的に凸形状を形成しない。そのため、上層403中には大きな膜応力を発生しないので、クラックは入らない。また、膜成分Cと膜成分Dとの相分離を確実にを行うため、
25　　表面張力を最も左右する有機成分を含まないものが好ましい。よって、膜成分Cと違い、膜成分Dに有機修飾された化合物を用いる必要は必ず

しもない。

このとき、上層 4 0 3 と下層 4 0 2 の境界面が凹凸形状（第 1 0 図（a））となる場合と、平面形状（第 1 0 図（b））となる場合とがある。

- 5 上層 4 0 3 と下層 4 0 2 の境界面の形状は、溶媒 B 及び膜成分 C，D の極性（表面張力）、比重、及び、ゾル状塗布液 3 中の各含有量により変化する。

- すなわち、膜成分 C が溶媒 B 及び膜成分 D と比べ、極性が低い場合、膜成分 C から成る上層 4 0 3 は、溶媒 B 及び膜成分 D から成る下層 4 0 2 表面に点在・凝集する。さらに、膜成分 A が溶媒 B 及び膜成分 D と比べ、比重が大きく、ゾル状塗布液 3 中の含有量が多い場合、この点在・凝集した上層 4 0 3 は、下層 4 0 2 表面に凹凸形状を形成する。逆に、膜成分 C が溶媒 B 及び膜成分 D と比べ、極性が高く、比重が小さく、ゾル状塗布液 3 中の含有量が少ない場合、下層 4 0 2 の表面張力が支配的に働くため、上層 4 0 3 と下層 4 0 2 の境界面の形状は平坦性が増す。

上層 4 0 3 と下層 4 0 2 の境界面は、その接着面積が大きいとアンカー効果により、膜間の密着力を確実に向上させることができるため、凹凸形状を呈することが望ましい。

- 上述のように形成された内部散乱層 4 0 4 のヘイズ率及び透過色調に
20 関しても、第 2 の実施の形態と同様となる。このため、ヘイズ率が 1 % 以上、好ましくは 5 % 以上、より好ましくは 1 0 % 以上となるように製造され、また、透過色調の値は 1 0 以下、より好ましくは 5 以下となるように製造される。

- 次に、ステップ S 1 0 4 において、形成された内部散乱層 4 0 4 の上
25 に反射膜 2 0 4 を形成し（第 9 図（c））、本処理を終了する。

上記第 3 の実施の形態の処理（第 4 図）によれば、2 種の溶媒 A，B

及び２種の膜成分Ｃ，Ｄを混合してゾル状塗布液３を作成し（ステップ
Ｓ１０１）、作成されたゾル状塗布液３をガラス基板２００に塗布して、
混合層４０１をガラス基板２００上に形成し（ステップＳ１０２）、ガ
ラス基板２００上の混合層４０１を室温放置することにより、溶媒Ａを
５ 揮発させると共に上層４０３及び下層４０２の相分離を行った後（ステ
ップＳ１０３'）、混合層４０１を加熱することにより、下層４０２中
の溶媒Ｂを蒸発させると共に上層４０３及び下層４０２中の膜成分Ｃ，
Ｄ及びその共重合化合物をゲル化して、内部散乱層４０４を形成する（ス
テップＳ１０３''）ので、少ない工程で内部散乱層４０４表面に形成さ
10 れる凸形状の大きさを自在に制御することができる。また、内部散乱層
４０４は、主骨格が無機材料で形成される化合物である膜成分Ｃ，Ｄ及
びその共重合化合物により形成されるので、内部散乱層４０４に形成さ
れる無機材料から成る反射膜２０４（ステップＳ１０４）との密着性を
向上させることができる。さらに、内部散乱層４０４は無機材料を主骨
15 格として形成しているので、構造が安定であり、内部散乱層４０４の表
面の吸着成分や内部の未反応成分がガスとして放出することによる気泡
状欠点の発生を防止することができる。また、構造が安定であるから、
構造変化も最小限であって、反射特性の変質も最小限に抑えられる。

上述したゾル状塗布液１，２，２'，３の塗布方法としては、公知の
20 技術が用いられ、例えば、スピンコータ、ロールコータ、スプレーコー
タ、若しくはカーテンコータ等の装置を用いる方法、浸漬引き上げ（デ
ィップコーティング）法、流し塗り（フローティング）法、又はフレキ
ソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の各種印刷方法が用いられる。

また、上述の第１，２，３の実施形態に係る凸状膜は、反射型ＬＣＤ
25 又は半透過型ＬＣＤに設けられる光散乱反射基板に好適に用いられるが、
後方散乱が起きにくいのでリアプロジェクション型ＴＶディスプレイ等

に設けられる透過拡散板として用いてもよい。また、光の反射率を制御できるので防眩膜（Anti-glare 膜）として用いてもよいし、複写機のコンタクトガラスや自動車のサイドガラス等の表面に形成することにより低摩擦板として用いてもよい。

- 5 さらに、エレクトロルミネッセンス発光装置、例えば、有機 EL 発光装置では、発生した光の出射効率 $\eta = 1 / 2 \cdot n^2$ となり、屈折率に依存するが、概ね 20% 程度と光の利用効率は低い。これは、発光した光が、屈折率が相対的に低い媒体と接する面で全反射され、取り出せないことによる。この全反射を回避するために発光面側あるいは非発光面側
- 10 に凸形状を形成することが公知となっているが、本発明の凸状膜はこの用途にも好適に利用できる。

次に、本発明の第 1 の実施の形態に係る実施例を具体的に説明する。

実施例 1

- 金属化合物として珪素アルコキシドである γ -メタクリロキシプロピ
- 15 ルトリメトキシシラン 24.84 g と、珪素アルコキシドの加水分解を促進させる触媒として 1 mol / l（1 規定）の塩酸 5.4 g と、溶媒としてエタノール 9.76 g とを混合し、且つ室温で 24 時間攪拌して珪素化合物原液（1）を作製した。

- また、金属化合物としてチタンアルコキシドであるオルトチタン酸テ
- 20 トライソプロピル 17.6 g と、キレート化剤としてアセチルアセトン 12.4 g とを混合し、且つ室温で 24 時間攪拌してアセチルアセトンをキレート配位させたチタン化合物原液（1）を作製した。

- 次いで、珪素化合物原液（1）1.67 g と、チタン化合物原液（1）1.52 g と、溶媒としてエチレングリコール 3.00 g 及びエタノール
- 25 3.81 g とを混合し、且つ攪拌して塗布液（1）を作製した。

100 mm × 100 mm × 厚さ 0.5 mm のソーダライムシリケート

から成るガラス基板 200 の一方の面に、塗布液 (1) を回転速度 1000 min⁻¹ でスピンコーティングした。

その後、塗布液 (1) が塗布されたガラス基板 200 を 250℃ で 3 分間乾燥処理し、塗布液 (1) をゲル化反応させてガラス基板 200 上に固

5 化された薄膜 (内部散乱層 206) を得た。

この内部散乱層 206 を構成する成分のうち、無機成分の比率は 50.8 質量% であった。

得られた内部散乱層 206 の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

10 ガラス基板 200 上に平坦な形状に固化した下層 202 が形成され、形成された下層 202 の上に液滴状に固化した上層 203 からなる凸形状が形成されていることが確認された。

下層 202 と上層 203 の組成を、オージェ電子分光分析装置で調べたところ、平坦な形状の下層 (凹部) 202 は酸化チタンがリッチで、

15 液滴形状の上層 (凸形状) 203 は酸化珪素がリッチな組成であることが分かった。このことにより、塗布液 (1) 中のチタン化合物と珪素化合物が乾燥処理される過程で相分離し、チタン化合物が主に下層 202 を形成し、珪素化合物が主に上層 203 を形成していることが確認された。

20 SEM による内部散乱層 206 の断面観察から、凸形状と凹部とのつながりの傾斜角を測定した。測定された傾斜角は 0 ~ 8° の範囲であった。

得られた内部散乱層 206 を有するガラス基板 200 の透過率を分光光度計にて測定し、400 ~ 800 nm の可視光域に吸収が無いことを

25 確認した。

次に、得られた内部散乱層 206 を有するガラス基板 200 上の内部

散乱層 206 の表面に蒸着法により、金属銀 (Ag) からなる反射膜 204 を 100 nm の厚さで成膜して光散乱反射基板を得た。

目視観察により、光散乱反射基板の反射光が着色されていないことを確認した。また、この光散乱反射基板の反射率は 95 % であった。

- 5 変角光沢計 (スガ試験器 (株) 社製 UGV-6P) による反射光の散乱角度分布を測定した。入射光を光散乱反射基板の表面に対する法線方向から -30° の角度をもって入射させたときの反射光の角度依存性を測定した。反射光が均一に分布する角度範囲である散乱角度範囲を正反射方向である $+30^\circ$ を中心 (0°) として測定し、測定された散乱
- 10 角度範囲に土を付して後述する表 1 に表した。

本実施例 1 で得られた光散乱反射基板の散乱角度範囲は $\pm 15^\circ$ であり、実用に供することが可能な光散乱特性を示した。

- また、クロスカットテープ剥離評価法 (JIS K5400 3.5) により、内部散乱層 206 とその上に形成した反射膜 204 との界面の
- 15 密着力、及び内部散乱層 206 とガラス基板 200 との界面の密着力を評価した。評価結果は、クロスカットで $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の碁盤目に区分された 100 カ所の部分のうち剥離しなかった部分の数によって後述する表 1 に表した。

- 内部散乱層 206 と反射膜 204 との界面及び内部散乱層 206 とガラス基板 200 との界面のいずれにおいても剥離は認められなかった。
- 20

実施例 2

- 金属化合物として珪素アルコキシドであるビニリトリエトキシシラン
- 19.03 g と、珪素アルコキシドの加水分解を促進させる触媒として
- 1 mol/l (1 規定) の塩酸 5.4 g と、溶媒としてエタノール 15.
- 25 57 g とを混合し、且つ室温で 24 時間攪拌して珪素化合物原液 (2) を作製した。

次いで、珪素化合物原液（２） １． ６ ７ g と、実施例 １ で用いたチタン化合物原液（１） １． ５ ２ g と、溶媒としてエチレングリコール ３． ０ ０ g 及びエタノール ３． ８ １ g とを混合し、且つ攪拌して塗布液（２）を作製した。

- 5 １ ０ ０ m m × １ ０ ０ m m × 厚さ ０． ５ m m のソーダライムシリケートガラス基板 ２ ０ ０ の一方の面に、塗布液（２）を回転速度 １ ０ ０ ０ m i n⁻¹ でスピコーティングした。

- その後、塗布液（２）が塗布されたガラス基板 ２ ０ ０ を ２ ０ ０ ℃ で ３ 分間乾燥処理し、塗布液（２）をゲル化反応させてガラス基板 ２ ０ ０ 上に固
- 10 固化された内部散乱層 ２ ０ ６ を得た。

この内部散乱層 ２ ０ ６ を構成する成分のうち、無機成分の比率は ８ ３． ０ 質量％であった。

得られた内部散乱層 ２ ０ ６ の断面を実施例 １ と同様に、ＳＥＭにより観察した。

- 15 ガラス基板 ２ ０ ０ 上に平坦な形状に固化した下層 ２ ０ ２ が形成され、形成された下層 ２ ０ ２ の上に液滴状に固化した上層 ２ ０ ３ からなる凸形状が形成されていることが確認された。

- 下層 ２ ０ ２ と上層 ２ ０ ３ の組成を、オージェ電子分光分析装置で調べたところ、平坦な形状の下層（凹部） ２ ０ ２ は酸化チタンがリッチで、
- 20 液滴形状の上層（凸形状） ２ ０ ３ は酸化珪素がリッチな組成であることが分かった。このことにより、塗布液（２）中のチタン化合物と珪素化合物が乾燥処理される過程で相分離し、チタン化合物が主に下層 ２ ０ ２ を形成し、珪素化合物が主に上層 ２ ０ ３ を形成していることが確認された。

- 25 ＳＥＭによる内部散乱層 ２ ０ ６ の断面観察から、凸形状と凹部とのつながりの傾斜角を測定した。測定された傾斜角は ０ ～ ８ ° の範囲であっ

た。

得られた内部散乱層 206 を有するガラス基板 200 の透過率を分光光度計にて測定し、400～800 nm の可視光域に吸収が無いことを確認した。

- 5 次に、得られた内部散乱層 206 を有するガラス基板 200 上の内部散乱層 206 の表面に、スパッタリング法によって厚さ 10 nm の酸化珪素（膜 205）と、厚さ 12 nm の金属アルミニウムと、厚さ 20 nm の酸化珪素（膜 205）とが内部散乱層 206 側から順に積層された 3 層構造の反射膜 204 を成膜して光散乱反射基板を得た。
- 10 目視観察により、光散乱反射基板の反射光が着色されていないことを確認した。

得られた内部散乱層 206 を有するガラス基板 200 の透過率を分光光度計にて測定し、400～800 nm の可視光域において透過率が約 30 % であり、且つ当該透過率のバラツキがないことを確認した。また、

- 15 この光散乱反射基板の反射率は 60 % であった。

実施例 1 と同様の方法で、反射光の散乱角度分布を測定した。

本実施例 2 で得られた光散乱反射基板の散乱角度範囲は $\pm 15^\circ$ であり、実用に供することが可能な光散乱特性を示した。

- これらの光学特性から、本実施例 2 で得られた光散乱反射基板は、半
20 透過型 LCD や投写型ディスプレイ用スクリーンに好適に用いることができることが示された。

また、実施例 1 と同様の方法で、内部散乱層 206 と反射膜 204 との界面及び内部散乱層 206 とガラス基板 200 との界面の密着力を評価した。

- 25 内部散乱層 206 と反射膜 204 との界面の密着力、及び内部散乱層 206 とガラス基板 200 との界面のいずれにおいても剥離は認められ

なかった。

実施例 3

実施例 2 で用いた珪素化合物原液 (2) 2.00 g と、実施例 1 で用いたチタン化合物原液 (1) 1.21 g と、溶媒としてエチレングリコール 3.00 g 及びエタノール 3.79 g とを混合し、且つ攪拌して塗布液 (3) を作製した。

100 mm × 100 mm × 厚さ 0.5 mm のソーダライムシリケートガラス基板 200 の一方の面に、塗布液 (3) を回転速度 1000 min⁻¹ でスピニングした。

10 その後、塗布液 (3) が塗布されたガラス基板 200 を 200 °C で 3 分間乾燥処理し、塗布液 (3) をゲル化反応させてガラス基板 200 上に固化された内部散乱層 206 を得た。

この内部散乱層 206 を構成する成分のうち、無機成分の比率は 79.6 質量%であった。

15 得られた内部散乱層 206 の断面を実施例 1 と同様に、SEM により観察した。

ガラス基板 200 上に平坦な形状に固化した下層 202 が形成され、形成された下層 202 の上に液滴状に固化した上層 203 からなる凸形状が形成されていることが確認された。

20 下層 202 と上層 203 の組成を、オージェ電子分光分析装置で調べたところ、平坦な形状の下層 (凹部) 202 は酸化チタンがリッチで、液滴形状の上層 (凸形状) 203 は酸化珪素がリッチな組成であることが分かった。このことにより、塗布液 (3) 中のチタン化合物と珪素化合物が乾燥処理される過程で相分離し、チタン化合物が主に下層 202
25 を形成し、珪素化合物が主に上層 203 を形成していることが確認された。

また、SEMによる内部散乱層206の断面観察から、凸形状と凹部とのつながりの傾斜角を測定した。測定された傾斜角は $0 \sim 10^\circ$ の範囲であった。

得られた内部散乱層206を有するガラス基板200の透過率を分光光度計にて測定し、400～800nmの可視光域に吸収が無いことを確認した。

次に、得られた内部散乱層206を有するガラス基板200上の内部散乱層206の表面に、実施例2と同様の3層構造の反射膜204を成膜して光散乱反射基板を得た。

10 目視観察により、光散乱反射基板の反射光が着色されていないことを確認した。また、この光散乱反射基板の反射率は90%であった。

実施例1と同様の方法で、反射光の散乱角度分布を測定した。

本実施例3で得られた光散乱反射基板の散乱角度範囲は $\pm 20^\circ$ であり、実用に供することが可能な光散乱特性を示した。

15 また、実施例1と同様の方法で、内部散乱層206と反射膜204との界面及び内部散乱層206とガラス基板200との界面の密着力を評価した。

内部散乱層206と反射膜204との界面の密着力、及び内部散乱層206とガラス基板200との界面のいずれにおいても剥離は認められ
20 なかった。

比較例1

実施例1で用いた珪素化合物原液(1) 1.67gと、溶媒としてヘキシレングリコール3.00g及びエタノール5.33gとを混合し、且つ攪拌して塗布液(4)を作製した。

25 100mm×100mm×厚さ0.5mmのソーダライムシリケートから成るガラス基板200の一方の面に、塗布液(4)を回転速度10

0 0 m i n⁻¹でスピニングした。

その後、塗布液（４）が塗布されたガラス基板２００を２５０℃で３分間乾燥処理し、塗布液（４）をゲル化反応させてガラス基板２００上に固化された内部散乱層２０６を得た。

- 5 この内部散乱層２０６を構成する成分のうち、無機成分の比率は２８．９質量％であった。

また、得られた内部散乱層２０６の断面を実施例１と同様に、ＳＥＭにより観察した。

- 10 ガラス基板２００上に平坦な形状に固化した下層２０２のみが形成され、凸形状は形成されていなかった。

下層２０２の組成を、オージェ電子分光分析装置で調べたところ、酸化珪素を主成分とする組成であることが分かった。

- 15 塗布液（４）中の金属化合物を一種類しか含有させなかったのも、塗布液（４）中の珪素化合物が乾燥処理される過程で相分離が生じなかったためであると推測された。

ガラス基板２００上に凸形状が形成されていないので、凸形状と凹部とのつながりの傾斜角はほぼ０°であった。

- 20 得られた内部散乱層２０６を有するガラス基板２００の透過率を分光光度計にて測定し、４００～８００ｎｍの可視光域に吸収が無いことを確認した。

次に、得られた内部散乱層２０６を有するガラス基板２００上の内部散乱層２０６の表面に、実施例１と同様に蒸着法によって金属銀（Ａｇ）からなる反射膜２０４を１００ｎｍの厚さで成膜して光散乱反射基板を得た。

- 25 目視観察により、光散乱反射基板の反射光が着色されていないことを確認した。また、この光散乱反射基板の反射率は９５％であった。

実施例 1 と同様の方法で、反射光の散乱角度分布を測定したところ、本比較例 1 で得られた光散乱反射基板の散乱角度範囲はほぼ 0° であり、光散乱特性を示さなかった。

また、実施例 1 と同様の方法で、内部散乱層 206 と反射膜 204 との界面の密着力、及び内部散乱層 206 とガラス基板 200 との界面の密着力を評価した。

内部散乱層 206 と反射膜 204 との界面においてわずかな剥離が発生した。内部散乱層 206 は無機成分を含有しているが、その比率は 50 質量%未満であり、これは実施例 1 ～ 3 で得られた内部散乱層 206 中の無機成分の比率より小さいため、無機材料からなる反射膜 204 との密着性が劣る結果となった。

比較例 2

実施例 1 で用いたチタン化合物原液 (1) 1.52 g に、溶媒としてヘキシレングリコール 3.00 g 及びエタノール 5.48 g とを混合し、且つ攪拌して塗布液 (5) を作製した。

100 mm × 100 mm × 厚さ 0.5 mm のソーダライムシリケートから成るガラス基板 200 の一方の面に、塗布液 (5) を回転速度 1000 min⁻¹ でスピンコーティングした。

その後、塗布液 (5) が塗布されたガラス基板 200 を 250℃ で 30 分間乾燥処理し、塗布液 (5) をゲル化反応させてガラス基板 200 上に固化された内部散乱層 206 を得た。

この内部散乱層 206 を構成する成分のうち、無機成分の比率は 100 質量%であった。

得られた内部散乱層 206 の断面を実施例 1 と同様に、SEM により観察した。

比較例 1 と同様に、ガラス基板 200 上に平坦な形状に固化した下層

202のみが形成され、凸形状は形成されていなかった。

塗布液（5）中の金属化合物を一種類しか含有させなかったのも、塗布液（5）中のチタン化合物が乾燥処理される過程で相分離が生じなかったためであると推測された。

- 5 ガラス基板200上に凸形状が形成されていないので、凸形状と凹部とのつながりの傾斜角はほぼ0°であった。

得られた内部散乱層206を有するガラス基板200の透過率を分光光度計にて測定し、400～800nmの可視光域に吸収が無いことを確認した。

- 10 次に、得られた内部散乱層206を有するガラス基板200上の内部散乱層206の表面に、実施例1と同様に蒸着法によって金属銀（Ag）からなる反射膜204を100nmの厚さで成膜して光散乱反射基板を得た。

- 15 目視観察により、光散乱反射基板の反射光が着色されていないことを確認した。また、この光散乱反射基板の反射率は95%であった。

実施例1と同様の方法で、反射光の散乱角度分布を測定したところ、本比較例2で得られた光散乱反射基板の散乱角度範囲はほぼ0°であり、光散乱特性を示さなかった。

- 20 また、実施例1と同様の方法で、内部散乱層206と反射膜204との界面の密着力、及び内部散乱層206とガラス基板200との界面の密着力を評価した。

内部散乱層206と反射膜204との界面の密着力、及び内部散乱層206とガラス基板200との界面のいずれにおいても剥離は認められなかった。

- 25 比較例3

100mm×100mm×厚さ0.5mmのソーダライムシリケート

ガラス基板 200 の一方の面に、感光性樹脂（東京応化社製：商品名 OFPR-800）の膜を $1.2\ \mu\text{m}$ の厚みになるようにスピンコーティングして成膜した。

その後、感光性樹脂が塗布されたガラス基板 200 を 100°C で 30 秒間プリバークした後、フォトマスクを用いて UV 露光を行った。

フォトマスクのパターン形状は、 $6\ \mu\text{m}$ の直径の円形の透過部がランダムに配置されたものを用いた。

次に、現像剤（東京応化社製：商品名 NMD-3）を使用して現像処理を行い、ガラス基板 200 上に円柱状の微細な凸形状を形成し、さらに 200°C で 60 分の加熱を行い、凸形状の角を丸めた。

角が丸められた微細な凸形状が形成されたガラス基板 200 に、さらに感光性樹脂を厚さ $0.3\ \mu\text{m}$ になるようにスピンコーティングし、次いで 200°C で 60 分の加熱を行い、凸形状の角をさらに丸めてガラス基板 200 上に内部散乱層 206 を形成した。

得られた内部散乱層 206 の断面を有するガラス基板 200 を実施例 1 と同様に、SEM により観察した。

ガラス基板 200 上になめらかな凸形状を有する内部散乱層 206 が形成され、形成された凸形状において、凸形状と凹部とのつながりの傾斜角を測定した。測定された傾斜角は $0\sim 8^\circ$ の範囲であった。

得られた内部散乱層 206 を有するガラス基板 200 の透過率を分光光度計にて測定し、 $400\sim 800\ \text{nm}$ の可視光域に吸収が無いことを確認した。

次に、得られた内部散乱層 206 を有するガラス基板 200 上の内部散乱層 206 の表面にスパッタリング法により、実施例 2 と同様の 3 層構造の反射膜 204 を成膜して光散乱反射基板を得た。

目視により、自然光の反射色を観察したところ、全体的には白色の反

射色を示したが、局所的な角度範囲では虹状の着色が見られた。

また、この光散乱反射基板の反射率は 60% であった。

実施例 1 と同様の方法で、反射光の散乱角度分布を測定した。

本比較例 3 で得られた光散乱反射基板の散乱角度範囲は $\pm 20^\circ$ であり、実用に供することが可能な光散乱特性を示した。

また、実施例 1 と同様の方法で、内部散乱層 206 と反射膜 204 との界面の密着力、及び内部散乱層 206 とガラス基板 200 との界面の密着力を評価した。

内部散乱層 206 と反射膜 204 との界面から、剥離評価した面積の 70% が剥離した。この密着力は極めて低く工業的に実用に供することはできない。

このことは前述したとおり、内部散乱層 206 が有機材料を主骨格とする構造であることに依ると推測された。

以下、上述の本実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 の結果を表 1 に整理する。

表 1

	傾斜角	散乱角度範囲	密着力	反射率
実施例1	0～8°	±15°	100/100	95%
実施例2	0～8°	±15°	100/100	60%
実施例3	0～10°	±20°	100/100	90%
比較例1	ほぼ0°	ほぼ0°	90/100	95%
比較例2	ほぼ0°	ほぼ0°	100/100	95%
比較例3	0～8°	±20°	30/100	60%

表 1 の実施例 1 ～ 3 の各種特性が示すとおり、本発明の光散乱反射基板は実用に供することのできる光散乱特性を有し、且つ従来技術として比較例 3 に例示された有機物の感光性樹脂からなる内部散乱層 206 を

有する光散乱反射基板に対して、内部散乱層 206、反射膜 204 及びガラス基板 200 との接着性が良好であることが示された。

次に、本発明の第 2 の実施の形態及び第 3 の実施の形態に係る実施例を具体的に説明する。

5 実施例 4, 5 A, 5 B

本実施例は、第 2 の実施の形態に係るものであり、溶媒 A として、エチルセロソルブ（2-エトキシエタノール 関東化学社製）50 g、溶媒 B として、グリセリン 30 g、及び膜成分 C として下記のゾル溶液を 20 g を混合することにより、ゾル状塗布液 2 を作製した。

10 前述のゾル溶液は、フェニルトリメトキシシラン（信越化学社製 L S-2750）29.75 g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学社製 KBM503）12.42 g、及びエチルセロソルブ 27.04 g とを混合し、20℃（室温）で 24 時間攪拌し、加水分解反応及び脱水縮重合反応を行うことにより作成した。このとき、
15 加水分解を促進させる触媒として 1 mol/l（1 規定）の塩酸 10.8 g を加えて作成した。尚、このゾル溶液は全て無機化した（シリカ SiO₂ となった）として 15 質量%の固形分となる。

ガラス基板 200 として、フLOAT 法により製造された 0.55 mm 厚のガラス基板（透過色調の値：0.02, (a, b) = (-0.1, 0.1)）を用い、その一方の面に、ゾル状塗布液 2 をスピン回転数 1
20 000 rpm で 15 秒間スピンコーティングすることにより混合層 201 を形成した。

次に、形成された混合層 201 を 3 分間風乾して、上層 203 に溶媒 A 及び膜成分 A を、その下層 202 に溶媒 B を相分離した。

25 その後、遠赤外線炉で 300℃、7 分間加熱して、ゾル状塗布液 2 中の膜成分 C をゲル化させた後、自然放冷することにより室温まで下げて

ガラス基板 200 上に内部散乱層 206 を形成した。

走査型電子顕微鏡 (SEM) により内部散乱層 206 の 5000 倍の断面写真を取り、その凸形状の傾斜角を測定した結果、最大傾斜角は 2° であった。

- 5 また、触針式の粗さ計 (TENCOR INSTRUMENTS 社製 ALPHA-STEP500SURFACE PROFILER) で内部散乱層 206 の表面を $50\text{ }\mu\text{m}$ /秒の速度で触針で $500\text{ }\mu\text{m}$ スキャニングすることにより、表面粗さを測定した結果、 R_{max} は 8000 nm 、 R_a は 757.3 nm であった。また、光学顕微鏡で観察すると、内部散乱層 206 の表面に直径 100
10 $\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 程度の凸形状が見られた。

得られた内部散乱層 206 の散乱透過光の角度分布を瞬間マルチ測定システム (大塚電子 (株) 社製 MCPD-1000) で光散乱反射基板に標準光源 D65 を照射し、その散乱透過光の角度分布を測定したところ、その角度範囲は $\pm 10^{\circ}$ であった (第 11 図 (a))。

- 15 さらに、内部散乱層 206 のヘイズ率を測定したところ 2.6% であった。

尚、ガラス基板 200 上に予めチタニア下地層或いはシリカ下地層を形成後、実施例 4 の方法により内部散乱層 206 を形成してもよい。これらは夫々実施例 5A, 5B とする。

- 20 チタニア下地層を形成する場合 (実施例 5A) は、まず、チタンアルコキシドであるテトライソプロポキシチタン (東京化成製) 28.4 g をアセチルアセトン 20.0 g と混合することによりキレート配位させて安定化してチタニア原料 (膜成分 Y) を作成する。次に、溶媒 X として、エチルセロソルブ 8 g を用いて、チタニア原料 2 g と混合し、ゾル
25 状塗布液 2' を作成する。次にガラス基板 200 の面のうち混合層 201 が形成される面に、ゾル状塗布液 2' をスピン回転数 1000 rpm

で 15 秒間スピンコーティングし、その後 100℃、10 分間乾燥させることにより下地層を形成する。

次に、実施例 5 A について、形成された下地層の上に内部散乱層 206 を積層し、その凸形状の傾斜角及び散乱透過光の角度分布を測定したところ、最大傾斜角度は 5° であり、散乱透過光の角度範囲は ±10° であった（第 11 図（b））。

さらに、内部散乱層 206 のヘイズ率を測定したところ 5.6% であった。

一方、シリカ下地層を形成する場合（実施例 5 B）は、まず、エチルシリケート 40（コルコート社）50 g とエチルセロソルブ 41 g とを混合・攪拌することによりエチルシリケート 40 を加水分解させてシリカ原料（膜成分 Y）を作成する。このとき、加水分解を促進させる触媒として 1 mol/l（1 規定）の塩酸 9 g を加えて作成する。次に、溶媒 X として、エチルセロソルブ 8 g を用いて、シリカ原料 2 g と混合し、ゾル状塗布液 2' を作成する。次にガラス基板 200 の面のうち混合層 201 が形成される面に、ゾル状塗布液 2' をスピン回転数 1000 rpm で 15 秒間スピンコーティングし、その後 100℃、10 分間乾燥させることにより下地層を形成する。

次に、形成された下地層の上に内部散乱層 206 を積層し、その凸形状の傾斜角及び散乱透過光の角度分布を測定したところ、最大傾斜角度は 5° であり、散乱透過光の角度範囲は ±10° であった（第 11 図（c））。

さらに、内部散乱層 206 のヘイズ率を測定したところ 6.8% であった。

以上の結果より、実施例 4, 5 A, 5 B で得られた内部散乱層 206 は、いずれも実用に供することが可能な光学特性を示した。

次に、得られた内部散乱層 2 0 6 の表面に、スパッタリング法によって厚さ 1 0 n m の酸化珪素（膜 2 0 5）と、厚さ 8 5 n m の金属アルミニウムと、厚さ 2 0 n m の酸化珪素（膜 2 0 5）とが内部散乱層 2 0 6 側から順に積層された 3 層構造の反射膜 2 0 4 を成膜して光散乱反射基板を得た。

この光散乱反射基板について、クロスカットテープ剥離評価法（J I S K 5 4 0 0 3. 5）により、内部散乱層 2 0 6 とその上に形成した反射膜 2 0 4 との界面の密着力、及び内部散乱層 2 0 6 とガラス基板 2 0 0 との界面の密着力を評価した。評価結果は、クロスカットで 1 m m × 1 m m の碁盤目に区分された 1 0 0 カ所の部分のうち剥離しなかった部分の数によって後述する表 2 に表した。

また、実施例 4, 5 A, 5 B は、内部散乱層 2 0 6 と反射膜 2 0 4 との界面の及び内部散乱層 2 0 6 とガラス基板 2 0 0 との界面のいずれにおいても剥離は認められなかった。

また、実施例 4, 5 A, 5 B の光散乱反射基板の反射角の散乱角度分布を変角光沢計（スガ試験器（株）社製 U G V - 6 P）により測定した。測定は、一次光沢標準版（黒色）にて -45° 入射、 45° 反射の鏡面光沢度を 8 7. 2 % となるように標準合わせを行った後、受光部側に 1 / 1 0 減光フィルター（N D フィルタ）を配置して、光散乱反射基板に対し -30° から光を入射し $0 \sim 60^{\circ}$ の角度で散乱光の強度を測定した。この測定の結果、正反射角である測定角度 30° を中心とした反射光の散乱角度範囲は、下地膜を形成しなかった場合は $\pm 10^{\circ}$ （第 1 2 図（a））、チタン下地膜を予め形成した場合は $\pm 20^{\circ}$ （第 1 2 図（b））、シリカ下地膜を予め形成した場合は $\pm 15^{\circ}$ であった（第 1 2 図（c））。

実施例 6

本実施例は、第 3 の実施の形態に係るものであり、溶媒 A として、エチルセロソルブ 47.42 g、溶媒 B として、エチレングリコール 20.0 g、膜成分 C として、シリカ原料 25.0 g、及び膜成分 D として、チタニア原料 7.58 g を混合することにより、ゾル状塗布液 3 を作製した。

前述のシリカ原料は、フェニルトリメトキシシラン 27.76 g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 17.38 g、及びエチルセロソルブ 27.51 g とを混合し、20℃（室温）で 24 時間攪拌し、加水分解反応及び脱水縮重合反応を行うことにより作成した。このとき、加水分解を促進させる触媒として 1 mol/l（1 規定）の塩酸 11.34 g をこのシリカ原料に加えて作成した。

前述のチタニア原料は、テトライソプロポキシチタン 28.4 g をアセチルアセトン 20.0 g と混合することによりキレート配位させて安定化して作成した。

作成されたゾル状塗布液の組成は、シリカ原料及びチタニア原料の全てが無機化した（ SiO_2 及び TiO_2 となった）として 5.0 質量%の固形分となる。溶液中に含まれる溶媒 B であるエチレングリコールは 20 質量%、また、 SiO_2 含有率をモル比で表すと γ -メタクリロキシシラン：フェニルトリメトキシシラン = 1：2、シリカ原料：チタニア原料 = 4：1 となった。

ガラス基板 200 として、フロート法により製造された 0.55 mm 厚のガラス基板（透過色調の値：0.02，（a，b）=（-0.1，0.1））を用い、その一方の面に、ゾル状塗布液 3 をフレキソ印刷法により混合層 401 を形成した。

次に、形成された混合層 401 を 2 分間風乾して、上層 403 に溶媒 A 及び膜成分 C を、その下層 402 に溶媒 B 及び膜成分 D を相分離した。

その後、遠赤外線炉で300℃、7分間加熱して、ゾル状塗布液3中の膜成分C、D及びその共重合化合物をゲル化させた後、自然放冷することにより室温まで下げてガラス基板200上に内部散乱層404を形成した。

- 5 実施例4と同様の方法で、内部散乱層404の凸形状の傾斜角及び表面粗さを測定したところ、実施例6で得られた凸形状の最大傾斜角は10°、 R_{max} は300nm、 R_a は81.0nm、内部散乱層404の表面に見られる凸形状の径は5～10μm程度であった。

- また、内部散乱層404のヘイズ率を測定したところ36.0%であり、内部散乱層404の透過色調の値を測定したところ0.29((a, b) = (-0.2, 0.5))であった。
- 10

- さらに、実施例4と同様の方法で、散乱透過光の角度分布及び反射光の散乱角度分布を測定したところ、実施例6で得られた内部散乱層404の散乱透過光の角度範囲は±10°であり(第13図(a))、反射光の散乱角度範囲は±30°であった(第13図(b))。
- 15

以上の結果より、本実施例6で得られた内部散乱層404は、実用に供することが可能な光学特性を示した。

次に、内部散乱層404の表面に、実施例4、5A、5Bと同様の3層構造の反射膜204を成膜して光散乱反射基板を得た。

- 20 得られた光散乱反射基板について、実施例4と同様の方法で、内部散乱層404と反射膜204との界面の密着力、及び内部散乱層404とガラス基板200との界面の密着力を評価した。

内部散乱層404と反射膜204との界面及び内部散乱層404とガラス基板200との界面のいずれにおいても剥離は認められなかった。

25 実施例7

本実施例は、第3の実施の形態に係るものであり、溶媒Aとして、エ

チルセロソルブ 30.5 g、溶媒 B として、グリセリン 10.0 g、膜成分 C として、下記の第 1 のシリカ原料 8.0 g、及び膜成分 D として、下記の第 2 のシリカ原料 1.5 g、及びを混合することにより、ゾル状塗布液 3 を作製した。

- 5 前述の第 1 のシリカ原料は、フェニルトリメトキシシラン 19.84 g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 24.84 g、及びエチルソルブ 24.52 g とを混合し、20℃（室温）で 24 時間攪拌し、加水分解反応及び脱水縮重合反応を行うことにより作成した。このとき、第 2 のシリカ原料の加水分解を促進させる触媒として 1 mol / 1（1 規定）の塩酸 10.80 g を加えて作成した。

前述の第 2 のシリカ原料は、エチルシリケート 40 を 50 g とエチルセロソルブ 41 g とを混合・攪拌することによりエチルシリケート 40 を加水分解させ、加水分解液を作成する。このとき、加水分解を促進させる触媒として 1 mol / 1（1 規定）の塩酸 9 g を加えて作成した。

- 15 作成されたゾル状塗布液の組成は、シリカ原料が全て無機化した（ SiO_2 となった）として 3.0 質量%の固形分となる。溶液中に含まれる溶媒 B であるグリセリンは 20 質量%、また、 SiO_2 含有率をモル比で表すと γ -メタクリロキシシラン：フェニルトリメトキシシラン = 1 : 1、第 1 のシリカ原料：第 2 のシリカ原料 = 4 : 1 となった。

- 20 ガラス基板 200 として、フロート法により製造された 0.55 mm 厚のガラス基板（透過色調の値：0.02，（a，b）=（-0.1，0.1））を用い、その一方の面に、ゾル状塗布液 3 をフレキソ印刷法により混合層 401 を形成した。

- 次に、形成された混合層 401 を 2 分間風乾して、上層 403 に溶媒 A 及び膜成分 C を、その下層 402 に溶媒 B 及び膜成分 D を相分離した。

その後、遠赤外線炉で 300℃、7 分間加熱して、ゾル状塗布液 3 中

の膜成分 C, D 及びその共重合化合物をゲル化させた後、自然放冷することにより室温まで下げてガラス基板 200 上に内部散乱層 404 を形成した。

実施例 4 と同様の方法で、得られた内部散乱層 404 の凸形状の傾斜角及び表面粗さを測定したところ、実施例 7 で得られた凸形状の最大傾斜角は 8° 、 R_{\max} は 250 nm 、 R_a は 63.0 nm 、内部散乱層 404 の表面に見られる凸形状の径は $3 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。

また、内部散乱層 404 のヘイズ率を測定したところ 23.4% であり、内部散乱層 404 の透過色調の値を測定したところ 0.17 ($(a, b) = (-0.1, 0.4)$) であった。

さらに、実施例 4 と同様の方法で、散乱透過光の角度分布及び反射光の散乱角度分布を測定したところ、実施例 7 で得られた光散乱反射基板の散乱透過光の角度範囲は $\pm 10^{\circ}$ であり (第 14 図 (a))、反射光の散乱角度範囲は $\pm 25^{\circ}$ であった (第 14 図 (b))。

以上の結果より、本実施例 7 で得られた内部散乱層 404 は、実用に供することが可能な光学特性を示した。

次に、内部散乱層 404 の表面に、実施例 4, 5A, 5B と同様の 3 層構造の反射膜 204 を成膜して光散乱反射基板を得た。

得られた光散乱反射基板について、実施例 4 と同様の方法で、内部散乱層 404 と反射膜 204 との界面の密着力、及び内部散乱層 404 とガラス基板 200 との界面の密着力を評価した。

内部散乱層 404 と反射膜 204 との界面及び内部散乱層 404 とガラス基板 200 との界面のいずれにおいても剥離は認められなかった。

実施例 8

本実施例は、第 3 の実施の形態に係るものであり、溶媒 A として、エチルセロソルブ 50.6 g 、溶媒 B として、グリセリン 30.0 g 、膜

成分Cとして、下記の第3のシリカ原料17.8g、及び膜成分Dとして、第2のシリカ原料1.7gを混合することにより、ゾル状塗布液3を作製した。

前述の第3のシリカ原料は、フェニルトリメトキシシラン29.75g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン12.42g、及びエチルソルブ27.04gとを混合し、20℃（室温）で24時間攪拌し、加水分解反応及び脱水縮重合反応を行うことにより作成した。このとき、加水分解を促進させる触媒として1mol/l（1規定）の塩酸10.80gを加えて作成した。

10 作成されたゾル状塗布液の組成は、シリカ原料が全て無機化した（ SiO_2 となった）として3.0質量%の固形分となる。溶液中に含まれる溶媒Bであるグリセリンは30質量%、また、 SiO_2 含有率をモル比で表すと γ -メタクリロキシシラン：フェニルトリメトキシシラン＝4：1、第3のシリカ原料：第2のシリカ原料＝8：1となった。

15 ガラス基板200として、フロート法により製造された0.55mm厚のガラス基板（透過色調の値：0.02，（a，b）＝（-0.1，0.1））を用い、その一方の面に、ゾル状塗布液3をスピン回転数3000rpmで15秒間スピンコーティングすることにより混合層401を形成した。

20 次に、形成された混合層401を5分間風乾して、上層403に溶媒A及び膜成分Cを、下層402に溶媒B及び膜成分Dを相分離した。

その後、遠赤外線炉で300℃、7分間加熱して、ゾル状塗布液3中の膜成分C，D及びその共重合化合物をゲル化させた後、自然放冷することにより室温まで下げてガラス基板200上に内部散乱層404を形成した。

実施例4と同様の方法で、得られた内部散乱層404の凸形状の傾斜

角及び表面粗さを測定したところ、実施例 8 で得られた凸形状の最大傾斜角は 12° 、 R_{\max} は 500 nm 、 R_a は 81.4 nm 、内部散乱層 404 の表面に見られる凸形状の径は $3 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。

また、内部散乱層 404 のヘイズ率を測定したところ 48.0% であり、内部散乱層 404 の透過色調の値を測定したところ 0.10 ($(a, b) = (-0.1, 0.3)$) であった。

さらに、実施例 4 と同様の方法で、散乱透過光の角度分布及び反射光の散乱角度分布を測定したところ、実施例 8 で得られた内部散乱層 404 の散乱透過光の角度範囲は $\pm 15^\circ$ であり（第 15 図 (a)）、反射光の散乱角度範囲は $\pm 30^\circ$ であった（第 15 図 (b)）。

以上の結果より、本実施例 8 で得られた内部散乱層 404 は、実用に供することが可能な光学特性を示した。

次に、得られた内部散乱層 404 の表面に、実施例 4, 5A, 5B と同様の 3 層構造の反射膜 204 を成膜して光散乱反射基板を得た。

得られた光散乱反射基板について、実施例 4 と同様の方法で、内部散乱層 404 と反射膜 204 との界面の密着力、及び内部散乱層 404 とガラス基板 200 との界面の密着力を評価した。

内部散乱層 404 と反射膜 204 との界面、内部散乱層 404 とガラス基板 200 との界面のいずれにおいても剥離は認められなかった。

20 実施例 9

本実施例は、第 3 の実施の形態に係るものであり、溶媒 A として、エチルセロソルブ 18.71 g 、ヘキシレングリコール 5.00 g の混合物、溶媒 B として、グリセリン 10.0 g 、膜成分 C として、下記のシリカ原料 12.5 g 、及び膜成分 D として、下記のチタニア原料 3.79 g を混合することにより、ゾル状塗布液 3 を作製した。

前述のシリカ原料は、フェニルトリメトキシシラン 29.75 g 、 γ

ーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 12.42 g、及びエチルセロソルフ 27.04 g とを混合し、20℃（室温）で24時間攪拌し、加水分解反応及び脱水縮重合反応を行うことにより作成した。このとき、加水分解を促進させる触媒として 1 mol / l（1規定）の塩酸 10.80 g を加えて作成した。

前述のチタニア原料は、テトライソプロポキシチタン 28.4 g をアセチルアセトン 20.0 g と混合することによりキレート配位させて安定化して作成した。

作成されたゾル状塗布液 3 の組成は、シリカ原料及びチタニア原料の全てが無機化した（ SiO_2 及び TiO_2 となった）として 5.0 質量%の固形分となる。溶液中に含まれる溶媒 B であるグリセリンは 20 質量%、また、 SiO_2 含有率をモル比で表すと γ-メタクリロキシシラン：フェニルトリメトキシシラン = 1 : 3、シリカ原料：チタニア原料 = 3 : 1 となった。

ガラス基板 200 として、フロート法により製造された 0.55 mm 厚のガラス基板（透過色調の値：0.02，（a，b）=（-0.1，0.1））を用い、その一方の面に、ゾル状塗布液 3 をフレキソ印刷法により混合層 401 を形成した。

次に、形成された混合層 401 を 2 分間風乾してレベリングを行った。この時点では混合層 401 は透明な液膜で光の散乱は示さず、相分離はまだ起こっていない。

その後、遠赤外線炉で 300℃、7 分間加熱した。この乾燥工程の初期の段階で溶媒 A の蒸発を促進し、それに伴い上層 403 に溶媒 A 及び膜成分 C を、その下層 402 に溶媒 B 及び膜成分 D を相分離させた。

さらに、この乾燥工程において、ゾル状塗布液 3 中の膜成分 C，D 及びその共重合化合物をゲル化させた後、自然放冷することにより室温ま

で下げてガラス基板 200 上に内部散乱層 404 を形成した。

実施例 4 と同様の方法で、内部散乱層 404 の凸形状の傾斜角及び表面粗さを測定したところ、実施例 9 で得られた凸形状の最大傾斜角は 10° 、 R_{max} は 400 nm 、 R_a は 102.0 nm 、内部散乱層 404 の表面に見られる凸形状の径は $5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。

また、内部散乱層 404 のヘイズ率を測定したところ 20.9% であり、内部散乱層 404 の透過色調の値を測定したところ 0.20 ($(a, b) = (-0.2, 0.4)$) であった。

さらに、実施例 4 と同様の方法で、散乱透過光の角度分布及び反射光の散乱角度分布を測定したところ、実施例 9 で得られた内部散乱層 404 の散乱透過光の角度範囲は $\pm 10^{\circ}$ であり（第 10 図 (a)）、反射光の散乱角度範囲は $\pm 20^{\circ}$ であった（第 10 図 (b)）。

以上の結果より、本実施例 9 で得られた内部散乱層 404 は、実用に供することが可能な光学特性を示した。

次に、内部散乱層 404 の表面に、実施例 4, 5A, 5B と同様の 3 層構造の反射膜 204 を成膜して光散乱反射基板を得た。

得られた光散乱反射基板について、実施例 4 と同様の方法で、内部散乱層 404 と反射膜 204 との界面の密着力、及び内部散乱層 404 とガラス基板 200 との界面の密着力を評価した。

内部散乱層 404 と反射膜 204 との界面及び内部散乱層 404 とガラス基板 200 との界面のいずれにおいても剥離は認められなかった。

比較例 4

実施例 8 で用いた溶媒 A（エチルセロソルフ） 86.1 g 、溶媒 B（グリセリン） 10.0 g 、膜材料 C（第 3 のシリカ原料） 3.56 g 、及び膜材料 D（第 2 のシリカ原料） 0.34 g を混合することにより、ゾル状塗布液 3 を作製した。

作成されたゾル状塗布液の組成は、シリカ原料が全て無機化した(SiO_2 となった)として0.6質量%の固形分となる。これらの固形分のうち、溶液中に含まれる溶媒Bであるグリセリンは10質量%、また、 SiO_2 含有率をモル比で表すとγ-メタクリロキシシラン：フェニルトリメトキシシラン=4：1、第3のシリカ原料：第2のシリカ原料=8：1となった。

以下、実施例4と同様にして内部散乱層404を形成した。

実施例4と同様の方法で、得られた内部散乱層404の凸形状の傾斜角及び表面粗さを測定したところ、比較例4で得られた凸形状の最大傾斜角は 12° であったが、 R_{max} は38nm、 R_a は12.0nmであった。また、内部散乱層404の表面は光学顕微鏡で観察したところ平坦であり、凸形状を観察することができなかった。

また、内部散乱層404のヘイズ率を測定したところ0.80%であった。

さらに、実施例4と同様の方法で、散乱透過光の角度分布及び反射光の散乱角度分布を測定したところ、比較例4で得られた内部散乱層404の散乱透過光の角度範囲は $\pm 1^\circ$ 程度と非常に狭く、内部散乱層404を透過した光はほとんど散乱しないことが分かった。また、反射光の散乱角度範囲も $\pm 5^\circ$ 以下と非常に狭く、内部散乱層404の反射光はほとんど正反射光であることが分かった。

以上の結果より、比較例4で得られた内部散乱層404は、実用に供することができない光学特性を示すことが分かった。

比較例5

実施例7で用いた溶媒A（エチルセロソルブ）31.5g、溶媒B（グリセリン）40.0g、膜材料C（第1のシリカ原料）24g、及び膜材料D（第2のシリカ原料）4.5gを混合することにより、ゾル状塗

布液 3 を作製した。

以下、実施例 7 と同様にして内部散乱層 4 0 4 を形成した。

実施例 4 と同様の方法で、得られた内部散乱層 4 0 4 の凸形状の傾斜角及び表面粗さを測定したところ、比較例 5 で得られた凸形状の最大傾斜角は 3° であったが、 R_{\max} は 3500 nm 、 R_a は 1210.0 nm であった。光学顕微鏡で観察すると、内部散乱層 4 0 4 の表面にまばらに直径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の凸形状が見られた。

また、実施例 4 と同様の方法で、散乱透過光の角度分布及び反射光の散乱角度分布を測定したところ、比較例 5 で得られた内部散乱層 4 0 4 の散乱透過光の角度範囲は $\pm 1^{\circ}$ 程度と非常に狭く、内部散乱層 4 0 4 を透過した光はほとんど散乱しないことが分かった。また、反射光の散乱角度範囲も $\pm 5^{\circ}$ 以下と非常に狭く、内部散乱層 4 0 4 の反射光はほとんど正反射光であることが分かった。これは、凸形状の径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上大きくなる場合、アスペクト比（高さ／凸径）は小さくなることによる。

しかし、膜の透過色調の値を調べたところ、 $17.73((a, b) = (-0.3, 4.2))$ と黄色に着色した膜となり、比較例 5 で得られた内部散乱層 4 0 4 は、実用に供することができない光学特性を示すことが分かった。

20 比較例 6

上述の比較例 5 のゾル状塗布液 3 について、ガラス基板 2 0 0 の一方の面にスピン回転数 1000 rpm で 15 秒間スピニングすることにより混合層 4 0 1 を形成した。

その後、遠赤外線炉で 300°C 、7 分間加熱して、ゾル状塗布液 2 中の膜成分 C、D 及びその共重合化合物をゲル化させた後、自然放冷することにより室温まで下げてガラス基板 2 0 0 上に内部散乱層 4 0 4 を形

成した。

実施例 4 と同様の方法で、得られた内部散乱層 4 0 4 の凸形状の傾斜角及び表面粗さを測定したところ、比較例 5 で得られた R_{\max} は 1 0 5 0 0 n m、 R_a は 5 8 0 0 . 0 n m であったが、光学顕微鏡で観察すると、内部散乱層 4 0 4 の表面にまばらに直径 2 0 0 μ m 程度の凸形状が見られ、その凸形状の所々にクラックが見られた。

内部散乱層 4 0 4 の上に被膜された反射膜 2 0 4 はオーバーコートにより平坦化する必要がある、 R_{\max} が 1 0 μ m 以上ある場合、オーバーコートが高膜厚を要するため、 R_{\max} が上述のような高い値 (1 0 5 0 0 n m) であるのは望ましくない。

また、膜の透過色調の値を調べたところ、6 4 . 2 5 ((a , b) = (- 0 . 5 , 8 . 0)) と黄色に着色した膜となり、比較例 6 で得られた内部散乱層 4 0 4 は、実用に供することができない光学特性を示すことが分かった。

次に、内部散乱層 4 0 4 の表面に、実施例 4 , 5 A , 5 B と同様の 3 層構造の反射膜 2 0 4 を成膜して光散乱反射基板を得た。

得られた光散乱反射基板について、実施例 4 と同様の方法で、内部散乱層 4 0 4 と反射膜 2 0 4 との界面の密着力、及び内部散乱層 4 0 4 とガラス基板 2 0 0 との界面の密着力を評価した結果、5 カ所に剥離が生じ、剥離部分を観察すると、内部散乱層 4 0 4 が凝集破壊していた。

比較例 7

実施例 6 で用いた、溶媒 B をエチレングリコール 2 0 . 0 g でなく、プロピレングリコール (1 , 2 プロパンジオール 表面張力 2 3 d y n / c m) に変えてゾル状塗布液 3 を作製し、以下、実施例 6 と同様にして内部散乱層 4 0 4 を形成した。

実施例 4 と同様の方法で、得られた内部散乱層 4 0 4 の凸形状の傾斜

角及び表面粗さを測定したところ、比較例 7 で得られた R_{\max} は 5.2 nm、 R_a は 2.2 nm であった。また、内部散乱層 404 の表面は光学顕微鏡で観察したところ平坦であり、凸形状を観察することができなかった。これは、この内部散乱層 404 が形成される前のガラス基板 200 の表面形状とほぼ同じであり、SEM による断面写真からも平坦な膜が形成されたことが確認された。平坦な膜の厚みは 150 nm であった。

さらに、実施例 4 と同様の方法で、散乱透過光の角度分布及び反射光の散乱角度分布を測定したところ、比較例 7 で得られた内部散乱層 404 の散乱透過光の角度範囲は $\pm 1^\circ$ 程度と非常に狭く、内部散乱層 404 を透過した光はほとんど散乱しないことが分かった。また、反射光の散乱角度範囲も $\pm 5^\circ$ 以下と非常に狭く、内部散乱層 404 の反射光はほとんど正反射光であることが分かった。

以上の結果より、比較例 7 で得られた内部散乱層 404 は、実用に供することができない光学特性を示すことが分かった。

上述の本実施例 4 ～ 9 及び比較例 4 ～ 7 の結果を表 2 及び表 3 に整理する。

表 2

	実施例4 下地無し	実施例5A チタンノ下地膜有り	実施例5B シリカ下地膜有り	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ヘイズ率	2.6%	5.6%	6.8%	36.0%	23.4%	48.0%	20.9%
最大傾斜角	2°	5°	5°	10°	8°	12°	10°
表面粗さRa	757.3nm	—	—	81.0nm	63.0nm	81.4nm	102.0nm
表面粗さRmax	8,000nm	—	—	300nm	250nm	500nm	400nm
凸状部の径	100~500 μ m	—	—	5~10 μ m	3~10 μ m	3~10 μ m	5~10 μ m
透過色調	$ a^2+b^2 $	—	—	0.29	0.17	0.10	0.20
	(a, b)	—	—	(-0.2, 0.5)	(-0.1, 0.4)	(-0.1, 0.3)	(-0.2, 0.4)
散乱透過光の角分布	$\pm 10^\circ$	$\pm 10^\circ$	$\pm 10^\circ$	$\pm 10^\circ$	$\pm 10^\circ$	$\pm 15^\circ$	$\pm 10^\circ$
反射光の散乱角度分布	$\pm 10^\circ$	$\pm 10^\circ$	$\pm 15^\circ$	$\pm 30^\circ$	$\pm 25^\circ$	$\pm 30^\circ$	$\pm 20^\circ$
光学特性	○	○	○	○	○	○	○
クラックの有無	×	×	×	×	×	×	×
クロスカットテープ剥離評価法 による剥離数	0	0	0	0	0	0	0
反射膜との密着性	○	○	○	○	○	○	○

表 3

		比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
ヘイズ率		0.8%	—	—	—
最大傾斜角		12°	3°	—	—
表面粗さRa		12.0nm	1,210.0nm	5,800.0nm	2.2nm
表面粗さRmax		38nm	3,500nm	10,500nm	5.2nm
凸状部の径		観察不能	100 μ m程度	200 μ m程度	観察不能
透過色調	$ a^2+b^2 $	—	17.73	64.25	—
	(a, b)	—	(-0.3, 4.2)	(-0.5, 8.0)	—
散乱透過光の角度分布		$\pm 1^\circ$ 程度	$\pm 1^\circ$ 程度	—	$\pm 1^\circ$ 程度
反射光の散乱角度分布		$\pm 5^\circ$ 以下	$\pm 5^\circ$ 以下	—	$\pm 5^\circ$ 以下
光学特性		×	×	×	×
クラックの有無		—	—	○	—
クロスカットテープ剥離評価法 による剥離数		—	—	5	—
反射膜との密着性		—	—	×	—

表 2 及び表 3 の実施例 4 ～ 9 の各種特性が示すとおり、本発明の実施
の形態に係る凸状膜である内部散乱層 2 0 6 (4 0 4) は、その散乱透
5 過光の角度分布及び反射光の散乱角度分布が、比較例 4 及び比較例 7 に
対して、実用に供することのできる分布にあることが示され、また、そ
の透過色調が、比較例 5 及び比較例 6 に対して、実用に供することがで
きるものであることが示され、さらに、反射膜 2 0 4 とガラス基板 2 0
0 との密着性が、比較例 6 に対して、良好であることが示された。

10

産業上の利用性

以上、詳細に説明したように、本発明の凸状膜によれば、内部散乱層
は、無機材料を主骨格とした構造であるので、金属や誘電体を含む無機
物からなる反射膜との密着性を向上することができることに加え、内部

散乱層の表面の吸着成分や内部の未反応成分がガスとして放出されることもない。その結果、反射膜が容易に剥離し且つ反射膜の光学特性が変質するのを防止することができる。

また、本発明の凸状膜によれば、内部散乱層は、無機材料からなる成分を50質量%以上含有するので、内部散乱層の金属や誘電体を含む無機物からなる反射膜との密着性をより向上させることができる。

本発明の凸状膜によれば、凸状膜は、基板上に形成された凸形状の凸状膜であって、主骨格が無機材料であると共に側鎖が有機材料で修飾された膜から成るので、金属や誘電体を含む無機材料からなる反射膜との密着性が向上すると共に反射膜の光学特性が変質するのを防止することができる。

本発明の凸状膜によれば、平均表面粗さ R_a が $30 \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $45 \sim 300 \text{ nm}$ 、より好ましくは $60 \sim 200 \text{ nm}$ であるので、反射光の散乱に適した凸形状を呈することができる。

本発明の凸状膜によれば、最大表面粗さ R_{\max} が $10 \mu\text{m}$ 以下であるので、光の散乱に適した凸形状を呈することができ、また、凸状膜を液晶ディスプレイの光散乱反射基板として使用する場合、凸状膜の上に被膜された反射膜はオーバーコートにより平坦化する必要があり、表面粗さ R_{\max} が大きいと、このオーバーコートが高膜厚を要するので望ましくないため、凸状膜の表面粗さ R_{\max} は小さい程、好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

本発明の凸状膜によれば、突起形状は山形であるので、内部散乱層は、反射光の散乱により適した凸形状を呈することができる。

本発明の凸状膜によれば、凸形状の径は可視光波長より大きいので、可視光を散乱する内部散乱層としてこの凸状膜を使用することができる。

本発明の凸状膜によれば、ヘイズ率が1%以上、好ましくは5%以上、

より好ましくは10%以上であるので、凸状膜は光の散乱に適した凸形状を呈することができる。

本発明の凸状膜によれば、透過色調の値がハンターの色座標（a，b）のベクトル和を2乗した値、 $|a^2 + b^2|$ で表して10以下、好ましくは5以下であると、透過光が着色されないので、透過モードで使用するのに最適な凸状膜を形成することができる。

本発明の凸状膜によれば、前記膜に対し可視光を垂直に入射したときの散乱透過光の角度分布が立体角で表して $\pm 20^\circ$ の範囲であるので、凸状膜は透過光の散乱に適した凸形状を呈することができる。

10 本発明の凸状膜によれば、前記膜に対し可視光を垂直に入射したときの反射光の散乱角度分布が立体角で表して正反射角の $\pm 40^\circ$ の範囲であるので、凸状膜は反射光の散乱に適した凸形状を呈することができる。

本発明の凸状膜によれば、内部散乱層は、基板上に形成された第1の相と、第1の相の上に形成された突起形状の第2の相とから成るので、
15 反射光の散乱に適した凹凸形状を呈することができる。

本発明の凸状膜によれば、第1の相は無機材料から成るので、確実に基板との密着性のよい凸状膜を形成することができる。

本発明の凸状膜によれば、第1の相は、基板に予め形成された下地層であるので、より確実に基板との密着性のよい凸状膜を形成することが
20 できる。

本発明の凸状膜によれば、第2の相は、前記第1の相と同時に形成されるので、少ない工程で確実に密着性のよい凸状膜を形成することができる。

本発明の凸状膜によれば、前記第1の相と前記第2の相との境界面が
25 凹凸形状を呈するので、境界の接着面積が大きくなり、アンカー効果により、膜間の密着力を確実に向上させることができる。

本発明の凸状膜によれば、第2の金属化合物は第1の金属化合物に対してゲル化反応速度が遅いので、第2の相が第1の相の上に形成されるように相分離することができる。

5 本発明の凸状膜によれば、第2の金属化合物は、第1の金属化合物に対して濡れ性が低いので、第2の金属化合物は液滴形状として第1の相の上にしみ出すことができ、液滴形状を保持したまま固化することができる。その結果、第2の相の形状を光散乱に適した凸形状とすることができる。

10 本発明の凸状膜の製造方法によれば、凸状膜は、少なくとも第1の金属化合物及び第2の金属化合物、並びに少なくとも1種類の溶媒を混合したゾル状塗布液を用いたゾルゲル法により形成されるので、多くの工程を必要とせず、もって光散乱反射基板の製造コストを低くすることができることに加え、第1の金属化合物及び第2の金属化合物の種類及び配合比、溶媒の種類、並びにゾル状塗布液の塗布厚さの選択により、内部散乱層の形状を容易に制御することができることに加え、内部散乱層の構造を無機材料が主骨格であって、側鎖の一部が有機材料で修飾された構造にするのを容易に行うことができる。

20 また、本発明の凸状膜の製造方法によれば、ゾル状塗布液は、有機修飾された金属化合物を含有するので、内部散乱層に有機成分を含有させることができ、もって内部散乱層の膜内に発生する膜応力を緩和することができる。その結果、内部散乱層の膜厚が $1\mu\text{m}$ を超えても内部散乱層にクラックが生じるのを防止することができる。

25 本発明の凸状膜の製造方法によれば、少なくとも1種類の溶媒は表面張力が 30dyn/cm 以上であるので、第1の金属化合物及び第2の金属化合物を確実に相分離させることができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、ゾル状塗布液は、表面張力が3

0 d y n / c m 以上である溶媒を 5 質量 % 以上含有するので、第 1 の金属化合物及び第 2 の金属化合物をより確実に相分離させることができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の金属化合物及び第 2 の金属化合物の各々は、加水分解又は縮重合反応が可能な金属化合物である
5 ので、塗布されたゾル状塗布液のゲル化反応による固化を促進することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の金属化合物及び第 2 の金属化合物の各々は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドであるので、入手が容易で
10 あり、常温・常圧で安定し、且つ毒性がなく、もって内部散乱層の製造工程を容易にして製造コストを下げることもできることに加え、形成された内部散乱層は可視光域において光学的吸収を生ずることが無く、このような内部散乱層を有する光散乱反射基板を半透過型 L C D 又は投写型ディスプレイに好適に用いることができる。また、これらの金属のアル
15 コキシドは塗布されたゾル状塗布液のゲル化反応による固化の際に、蒸発速度が比較的速いアルコール類の溶媒を生成し、これらアルコール類の溶媒はゾル状塗布液に混合された表面張力が大きい溶媒よりも早く蒸発するので、内部散乱層において第 1 の金属化合物及び第 2 の金属化合物を確実に相分離させることができる。

20 本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の金属化合物及び第 2 の金属化合物のうち少なくとも 1 種類の金属化合物は、珪素アルコキシドであるので、他の金属のアルコキシドより加水分解又は縮重合反応の速度が遅く、もって第 1 の金属化合物及び第 2 の金属化合物を確実に相分離させることができる。

25 本発明の凸状膜の製造方法によれば、内部散乱層形成工程では、ゾルゲル法により無機材料を主骨格とした構造を有する内部散乱層を形成す

- るので、多くの工程を必要とせず、金属や誘電体を含む無機物からなる反射膜との密着性を向上することができることに加え、内部散乱層の表面の吸着成分や内部の未反応成分がガスとして放出されることもない。その結果、光散乱反射基板の製造コストを低くすることができることに
- 5 加え、反射膜が容易に剥離し且つ反射膜の光学特性が変質するのを防止することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、内部散乱層は、無機材料からなる成分を50質量%以上含有するので、内部散乱層の金属や誘電体を含む無機物からなる反射膜との密着性をより向上させることができる。

- 10 本発明の凸状膜の製造方法によれば、内部散乱層形成工程では、少なくとも1種類の第1の金属化合物及び少なくとも1種類の第2の金属化合物、並びに少なくとも1種類の溶媒を混合したゾル状塗布液を基板上に塗布し、且つ塗布したゾル状塗布液をゲル化反応により固化するので、複数種類の金属化合物の種類及び配合比、溶媒の種類、並びにゾル状塗
- 15 布液の塗布厚さの選択により、内部散乱層の形状を容易に制御することができることに加え、内部散乱層の構造を無機材料が主骨格であって、側鎖の一部が有機材料で修飾された構造にするのを容易に行うことができる。

- 本発明の凸状膜の製造方法によれば、内部散乱層形成工程では、塗布
- 20 されたゾル状塗布液をゲル化反応により固化させて、基板上に形成された第1の相と、第1の相の上に形成された突起形状の第2の相とに相分離するので、内部散乱層は、反射光の散乱に適した凹凸形状を呈することができる。

- 本発明の凸状膜の製造方法によれば、第2の金属化合物は、第1の金属
- 25 化合物よりゲル化反応速度が遅いので、第2の金属化合物を主成分とする第2の相が第1の金属化合物を主成分とする第1の相の上に形成さ

れるように塗布されたゾル状塗布液をゲル化反応により固化させて相分離させることができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第2の金属化合物は、第1の金属化合物に対して濡れ性が低いので、第2の金属化合物は液滴形状として第1の相の上にしみ出すことができ、液滴形状を保持したまま固化することができる。その結果、第2の相の形状を光散乱に適した凹凸形状とすることができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、ゾル状塗布液は、有機修飾された金属化合物を含有するので、内部散乱層に有機成分を含有させることができ、もって内部散乱層の膜内に発生する膜応力を緩和することができる。その結果、内部散乱層の膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ を超えても内部散乱層にクラックが生じるのを防止することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、少なくとも1種類の溶媒は表面張力が 30 dy n / c m 以上であるので、複数種類の金属化合物を確実に相分離させることができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、ゾル状塗布液は、表面張力が 30 dy n / c m 以上である溶媒を5質量%以上含有するので、複数種類の金属化合物をより確実に相分離させることができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第1の金属化合物及び第2の金属化合物の各々は、加水分解又は縮重合反応が可能な金属化合物であるので、塗布されたゾル状塗布液のゲル化反応による固化を促進することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第1の金属化合物及び第2の金属化合物の各々は、入手が容易であり、常温・常圧で安定し、且つ毒性がない珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドであるので、内部散乱層の製造工程を容

易にして製造コストを下げるができることに加え、形成された内部散乱層は可視光域において光学的吸収を生ずることが無く、このような内部散乱層を有する光散乱反射基板を半透過型LCD又は投写型ディスプレイに好適に用いることができる。また、これらの金属のアルコキシドは塗布されたゾル状塗布液のゲル化反応による固化の際に、蒸発速度が比較的速いアルコール類の溶媒を生成し、これらアルコール類の溶媒はゾル状塗布液に混合された表面張力が大きい溶媒よりも早く蒸発するので、内部散乱層において複数種類の金属化合物を確実に相分離させることができる。

10 本発明の凸状膜の製造方法によれば、前記第1の金属化合物及び前記第2の金属化合物のうち少なくとも1種類の金属化合物は、他の金属のアルコキシドより加水分解又は縮重合反応の速度が遅い珪素アルコキシドであるので、複数種類の金属化合物を確実に相分離させることができる。

15 本発明の凸状膜の製造方法によれば、第1の膜成分と、第1の溶媒及び第2の溶媒の混合液とから成るゾル状塗布液を基板上に塗布して塗布層を形成するので、ゾル状塗布液中の第1の膜成分の単位面積あたりの重量を制御することにより、製造された凸状膜の表面粗さを自在に制御することができる、塗布層から第1の溶媒を選択的に除去すると共に、第20 1の溶媒及び第1の膜成分を上側の層に、第2の溶媒を下側の層に相分離するので、相分離を効率よく行うことができ、塗布層から第2の溶媒を除去すると共に、第1の膜成分をゲル化することにより、多くの工程を必要とすることなく凸状膜を製造することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第1の溶媒として、第2の溶媒及び第1の膜成分を均一に溶解する溶媒を使用することにより、ゾル状塗布液中の第1の膜成分の単位面積あたりの重量を確実に制御すること

ができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の溶媒は第 2 の溶媒より沸点が低いので、第 1 の溶媒を選択的に除去することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の溶媒は第 2 の溶媒より蒸
5 発速度が速いので、第 1 の溶媒を選択的に除去することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 2 の溶媒は第 1 の膜成分の貧溶媒であるので、相分離を効率よく行うことができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の溶媒は、第 2 の溶媒より表面張力が小さいので、第 2 の溶媒と第 1 の膜成分を均一に溶解させる
10 ことができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の膜成分は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドであるので入手が容易であり、常温・常圧で安定し、且つ毒性がなく、もって内部散乱層の製造工程を容易にして製造コストを下げ
15 ることができることに加え、可視光域において光学的吸収を生ずることが無いため、透過光が着色されることがなく、透過モードで使用するのに最適な凸状膜を形成することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを含むアルコール類、アセトン、
20 アセチルアセトンを含むケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルを含むエステル類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブを含むセロソルブ類、ヘキシレングリコールや 1, 2 プロパンジオールを含むグリコール類の群から選択された単溶媒又は混合溶媒であるので、製造された凸状膜の表面粗さを自在に制御できると共に、相分離を
25 効率よく行うことができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 2 の溶媒として、HO-

(CH₂)_n-OH で一般化される直鎖状で両端末に水酸基がついたグリコール、又は HO-(CH₂)_n(CHOH)_mOH ($n \geq 2, m \geq 1$) で一般化される多価アルコールの群から選択された表面張力が大きい (例えば、30 dy n / c m 以上) 単溶媒又は混合溶媒を使用することにより、相分離を効率よく行うことができる。また、n が 10 以上では融点が高くなり過ぎコーティング液とすることが困難であるので、n = 2 ~ 10 までのグリコールを第 2 の溶媒として使用するのが好ましい。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、基板上に予め下地層を形成するので確実に基板との密着性のよい凸状膜を形成することができる。

10 本発明の凸状膜の製造方法によれば、下地層は、第 3 の溶媒及び第 2 の膜成分を混合して他のゾル状塗布液とし、該他のゾル状塗布液を基板上に塗布して他の混合層を形成し、他の混合層から第 3 の溶媒を除去すると共に第 2 の膜成分をゲル化することにより、多くの工程を必要とすることなく凸状膜を製造することができる。

15 本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 3 の溶媒は第 2 の膜成分を溶解する溶媒であるので、基板上に下地層を均一に塗布することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 2 の膜成分は、第 1 の膜成分より極性が大きいので、確実に基板との密着性のよい凸状膜を形成することができる。

20 本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 2 の膜成分は、無機材料であるので、第 1 の膜成分を主成分とする凸状膜より確実に極性が大きい下地層を形成することができ、以て、凸状膜の基板に対する密着性を向上することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の膜成分、第 2 の膜成分、
25 第 1 の溶媒及び第 2 の溶媒の混合液から成るゾル状塗布液を基板上に塗布して塗布層を形成するので、ゾル状塗布液中の第 1 の膜成分の単位面

積あたりの重量を制御することにより、製造された凸状膜の表面粗さを自在に制御することができ、塗布層から第 1 の溶媒を選択的に除去すると共に、第 1 の溶媒及び第 1 の膜成分を上側の上層に、第 2 の溶媒及び第 2 の膜成分を下側の下層に相分離するので、相分離を効率よく行うことができ、塗布層から第 2 の溶媒を除去すると共に、第 1 の膜成分及び第 2 の膜成分をゲル化することにより、多くの工程を必要とすることなく凸状膜を製造することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の溶媒として、第 2 の溶媒、第 1 の膜成分、及び第 2 の膜成分とを均一に溶解する溶媒を使用することにより、ゾル状塗布液中の第 1 の膜成分の単位面積あたりの重量を確実に制御することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の溶媒は第 2 の溶媒より沸点が低いので、第 1 の溶媒を選択的に除去することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の溶媒は第 2 の溶媒より蒸発速度が速いので、第 1 の溶媒を選択的に除去することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 2 の溶媒は第 1 の膜成分の貧溶媒であるので、相分離を効率よく行うことができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 1 の溶媒は、第 2 の溶媒より表面張力が小さいので、第 2 の溶媒、第 1 の膜成分、及び第 2 の膜成分を均一に溶解させることができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第 2 の膜成分は、第 1 の膜成分より極性が大きいので、基板が極性の大きいガラスで有る場合、基板と凸状膜との密着性を確実に向上させることができ、さらに、第 1 の膜成分はその極性が低い程ゲル化したので、点在・凝集するため、相分離した 2 層の境界面が凹凸形状を呈して境界の接着面積が大きくなり、2 層の密着性を向上させることができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第1の膜成分は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドであるので入手が容易であり、常温・常圧で安定し、且つ毒性がなく、以て内部散乱層の製造工程を容易にして製造コストを下げる
5 ことができることに加え、可視光域において光学的吸収を生ずることが無いため反射光を散乱する膜として好適に用いることができる。また、これらの金属のアルコキシドは塗布されたゾル状塗布液のゲル化反応による固化の際に、蒸発速度が比較的速いアルコール類の溶媒を生成し、これらアルコール類の溶媒はゾル状塗布液に混合された表面張力が大きい
10 (例えば、 30 dyne/cm 以上) 溶媒よりも早く蒸発するので、確実に相分離させることができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第2の膜成分は、無機材料であるので、第1の膜成分より確実に極性を大きくすることができ、以て、相分離を促進することができ、またこの相分離により基板とゲル化した
15 第1の膜成分を主成分とする上層との間にゲル化した第2の膜成分が介装されることになり、以て、凸状膜の基板に対する密着性を向上することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第1の溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを含むアルコール類、アセトン、
20 アセチルアセトンを含むケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルを含むエステル類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブを含むセロソルブ類、ヘキシレングリコールや1, 2プロパンジオールを含むグリコール類の群から選択された単溶媒又は混合溶媒であるので、第2の溶媒と第1の膜成分を均一に溶解させることができ、以て、製造された
25 凸状膜の表面粗さを自在に制御することができる。

本発明の凸状膜の製造方法によれば、第2の溶媒として、HO-

(CH₂)_n-OH で一般化される直鎖状で両端末に水酸基がついたグリコール、又は HO-(CH₂)_n(CHOH)_mOH ($n \geq 2, m \geq 1$) で一般化される多価アルコールの群から選択された表面張力が大きい (例えば、30 dyn / cm 以上) 単溶媒又は混合溶媒を使用することにより、相分離を効率よく行うことができる。また、 n が 10 以上では融点が高くなり過ぎコーティング液とすることが困難であるので、 $n = 2 \sim 10$ までのグリコールを第 2 の溶媒として使用するのが好ましい。

請 求 の 範 囲

1. 基板上に形成された凸形状を呈する凸状膜であって、主骨格が無機材料であることを特徴とする凸状膜。
- 5 2. 前記無機材料からなる成分を50質量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の凸状膜。
3. 側鎖が有機材料で修飾された膜から成ることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載のことを特徴とする凸状膜。
4. 平均表面粗さ R_a が30～1000nmであることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 10 5. 最大表面粗さ R_{max} が10 μ m以下であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の凸状膜。
6. 前記凸形状は、山形であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 15 7. 前記凸形状の径は、可視光波長より大きいことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか1項に記載の凸状膜。
8. ヘイズ率が1%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか1項に記載の凸状膜。
9. 透過色調の値がハンターの色座標(a , b)のベクトル和を2乗した値、 $|a^2 + b^2|$ で表して10以下であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 20 10. 前記凸状膜に対し可視光を垂直に入射したときの散乱透過光の角度分布が立体角で表して $\pm 20^\circ$ の範囲であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第9項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 25 11. 前記凸状膜に対し可視光を垂直に入射したときの反射光の散乱角度分布が立体角で表して正反射角の $\pm 40^\circ$ の範囲となることを特徴と

- する請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか1項に記載の凸状膜。
12. 反射型又は半透過型液晶表示装置に配される内部散乱層として用いられることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第11項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 5 13. 防眩膜として用いられることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第11項のいずれか1項に記載の凸状膜。
14. 複写機のコンタクトガラス又は自動車のサイドガラスの表面に形成されることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第11項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 10 15. エレクトロルミネッセンス発光装置並びにそれを用いた液晶表示装置に用いられることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第11項のいずれか1項に記載の凸状膜。
16. 前記凸状膜は、前記基板上に形成された第1の相と、前記第1の相の上に形成された前記凸形状を呈する第2の相とから成ることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第12項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 15 17. 前記第1の相は、無機材料から成ることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の凸状膜。
18. 前記第1の相は、前記基板に予め形成された下地層であることを特徴とする請求の範囲第16項又は第17項に記載の凸状膜。
- 20 19. 前記第2の相は、前記第1の相と同時に形成されることを特徴とする請求の範囲第16項又は第17項に記載の凸状膜。
20. 前記第1の相と前記第2の相との境界面が凹凸形状を呈することを特徴とする請求の範囲第19項に記載の凸状膜。
21. 前記第1の相は、少なくとも1種類の第1の金属化合物がゲル化
- 25 反応により固化した成分を含有し、前記第2の相は、前記第1の金属化合物よりゲル化反応速度が遅い少なくとも1種類の第2の金属化合物が

ゲル化反応により固化した成分を含有することを特徴とする請求の範囲第 19 項又は第 20 項に記載の凸状膜。

22. 前記第 2 の金属化合物は、前記第 1 の金属化合物に対して濡れ性が低いことを特徴とする請求の範囲第 21 項に記載の凸状膜。

5 23. 少なくとも前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物が混合されるゾル状塗布液を用いたゾルゲル法により形成されることを特徴とする請求の範囲第 19 項乃至第 22 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜。

24. 前記ゾル状塗布液は、有機修飾された金属化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第 23 項に記載の凸状膜。

10 25. 前記ゾル状塗布液は少なくとも 1 種類の溶媒を混合するものであり、前記溶媒のうち少なくとも 1 種類の溶媒は表面張力が 30 dy n / c m 以上であることを特徴とする請求の範囲第 23 項又は第 24 項に記載の凸状膜。

15 26. 前記ゾル状塗布液は、前記表面張力が 30 dy n / c m 以上である溶媒を 5 質量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第 25 項に記載の凸状膜。

27. 前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物の各々は、加水分解又は縮重合反応が可能な金属化合物であることを特徴とする請求の範囲第 21 項乃至第 26 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜。

20 28. 前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物の各々は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドであることを特徴とする請求の範囲第 27 項に記載の凸状膜。

25 29. 前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物のうち少なくとも 1 種類の金属化合物は、珪素アルコキシドであることを特徴とする請求の範囲第 27 項又は第 28 項に記載の凸状膜。

30. ゼルゲル法により無機材料を主骨格とした構造を有する凸状膜を基板上に形成する凸状膜形成工程を有することを特徴とする凸状膜の製造方法。
31. 前記凸状膜は、前記無機材料からなる成分を50質量%以上含有することを特徴とする請求項30記載の凸状膜の製造方法。
32. 前記凸状膜形成工程では、少なくとも1種類の第1の金属化合物及び少なくとも1種類の第2の金属化合物が混合されるゾル状塗布液を前記基板上に塗布し、且つ前記塗布したゾル状塗布液をゲル化反応により固化することを特徴とする請求の範囲第30項又は第31項に記載の凸状膜の製造方法。
33. 前記凸状膜形成工程では、前記塗布されたゾル状塗布液をゲル化反応により固化させて、前記基板上に形成された第1の相と、前記第1の相の上に形成された突起形状の第2の相とに相分離することを特徴とする請求の範囲第32項に記載の凸状膜の製造方法。
34. 前記第2の金属化合物は、前記第1の金属化合物よりゲル化反応速度が遅いことを特徴とする請求の範囲第33項に記載の凸状膜の製造方法。
35. 前記第2の金属化合物は、前記第1の金属化合物に対して濡れ性が低いことを特徴とする請求の範囲第34項に記載の凸状膜の製造方法。
36. 前記ゾル状塗布液は、有機修飾された金属化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第32項乃至第35項のいずれか1項に記載の凸状膜の製造方法。
37. 前記ゾル状塗布液は少なくとも1種類の溶媒を混合するものであり、前記溶媒のうち少なくとも1種類の溶媒は表面張力が 30 dyne/cm 以上であることを特徴とする請求の範囲第32項乃至第36項のいずれか1項に記載の凸状膜の製造方法。

38. 前記ゾル状塗布液は、前記表面張力が 30 dyn/cm 以上である溶媒を 5 質量 % 以上含有することを特徴とする請求の範囲第 37 項に記載の凸状膜の製造方法。

39. 前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物の各々は、加水分解又は縮重合反応が可能な金属化合物であることを特徴とする請求の範囲第 32 項乃至第 38 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。

40. 前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物の各々は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドであることを特徴とする請求の範囲第 39 項に記載の凸状膜の製造方法。

41. 前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物のうち少なくとも 1 種類の金属化合物は、珪素アルコキシドであることを特徴とする請求の範囲第 39 項又は第 40 項に記載の凸状膜の製造方法。

42. 第 1 の膜成分、第 1 の溶媒及び第 2 の溶媒の混合液から成るゾル状塗布液を基板上に塗布して混合層を形成する形成工程と、

前記混合層から前記第 1 の溶媒を選択的に除去すると共に、前記第 1 の溶媒及び前記第 1 の膜成分を上側の層に、前記第 2 の溶媒を下側の層に相分離する相分離工程と、

前記混合層から前記第 2 の溶媒を除去すると共に、前記第 1 の膜成分をゲル化するゲル化工程とを有することを特徴とする凸状膜の製造方法。

43. 前記第 1 の溶媒は、前記第 2 の溶媒及び前記第 1 の膜成分を均一に溶解する溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 42 項に記載の凸状膜の製造方法。

44. 前記第 1 の溶媒は前記第 2 の溶媒より沸点が低いことを特徴とする請求の範囲第 43 項に記載の凸状膜の製造方法。

45. 前記第 1 の溶媒は前記第 2 の溶媒より蒸発速度が速いことを特徴

とする請求の範囲第 4 3 項又は第 4 4 項に記載の凸状膜の製造方法。

46. 前記第 2 の溶媒は前記第 1 の膜成分の貧溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 4 4 項又は第 4 5 項に記載の凸状膜の製造方法。

47. 前記第 1 の溶媒は、前記第 2 の溶媒より表面張力が小さいことを
5 特徴とする請求の範囲第 4 4 項乃至第 4 6 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。

48. 前記第 1 の膜成分は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドを加水分解又は縮
重合反応させたゾル溶液であることを特徴とする請求の範囲第 4 2 項乃至
10 第 4 7 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。

49. 前記第 1 の溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブ
タノールを含むアルコール類、アセトン、アセチルアセトンを含むケト
ン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルを含むエステル類、エチ
ルセロソルブ、ブチルセロソルブを含むセロソルブ類、ヘキシレングリ
15 コールや 1, 2 プロパンジオールを含むグリコール類の群から選択され
た単溶媒又は混合溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 4 2 項乃至
第 4 8 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。

50. 前記第 2 の溶媒は、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ で一般化される直鎖状で両端末
に水酸基がついた $n = 2 \sim 10$ までのグリコール、又は $\text{HO}-$
20 $(\text{CH}_2)_n(\text{CHOH})_m\text{OH}$ ($n \geq 2, m \geq 1$) で一般化される多価アルコールの
群から選択された単溶媒又は混合溶媒であることを特徴とする請求の範
囲第 4 2 項乃至第 4 9 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。

51. 前記基板上に予め下地層を形成することを特徴とする請求の範囲
第 4 2 項乃至第 5 0 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。

25 52. 前記下地層は、第 3 の溶媒及び前記第 2 の膜成分を混合して他の
ゾル状塗布液とし、該他のゾル状塗布液を前記基板上に塗布して他の混

合層を形成し、前記他の混合層から前記第 3 の溶媒を除去すると共に、前記第 2 の膜成分をゲル化することにより形成されることを特徴とする請求の範囲第 5 1 項に記載の凸状膜の製造方法。

53. 前記第 3 の溶媒は前記第 2 の膜成分を溶解する溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 5 2 項に記載の凸状膜の製造方法。

54. 前記第 2 の膜成分は、前記第 1 の膜成分より極性が高いことを特徴とする請求の範囲第 5 2 項又は第 5 3 項に記載の凸状膜の製造方法。

55. 前記第 2 の膜成分は、無機材料であることを特徴とする請求の範囲第 5 2 項乃至第 5 4 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。

10 56. 第 1 の膜成分、第 2 の膜成分、第 1 の溶媒及び第 2 の溶媒の混合液から成るゾル状塗布液を基板上に塗布して混合層を形成する形成工程と、前記混合層から前記第 1 の溶媒を選択的に除去すると共に、前記第 1 の溶媒及び前記第 1 の膜成分を上側の層に、前記第 2 の溶媒及び前記第 2 の膜成分を下側の層に相分離する相分離工程と、前記混合層から
15 ら前記第 2 の溶媒を除去すると共に、前記第 1 の膜成分及び前記第 2 の膜成分をゲル化するゲル化工程とを有することを特徴とする凸状膜の製造方法。

57. 前記第 1 の溶媒は、前記第 2 の溶媒と前記第 1 の膜成分及び前記第 2 の膜成分とを均一に溶解する溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 5 6 記載の凸状膜の製造方法。
20

58. 前記第 1 の溶媒は前記第 2 の溶媒より沸点が低いことを特徴とする請求の範囲第 5 7 記載の凸状膜の製造方法。

59. 前記第 1 の溶媒は前記第 2 の溶媒より蒸発速度が速いことを特徴とする請求の範囲第 5 7 項又は第 5 8 項に記載の凸状膜の製造方法。

25 60. 前記第 2 の溶媒は前記第 1 の膜成分の貧溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 5 8 項又は第 5 9 項に記載の凸状膜の製造方法。

61. 前記第 1 の溶媒は、前記第 2 の溶媒より表面張力が小さいことを特徴とする請求の範囲第 5 8 項乃至第 6 0 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。
62. 前記第 2 の膜成分は、前記第 1 の膜成分より極性が大きいことを
5 特徴とする請求の範囲第 5 8 項乃至第 6 1 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。
63. 前記第 1 の膜成分は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドを加水分解又は縮重合反応させたゾル溶液であることを特徴とする請求の範囲第 5 6 項乃至第 6 2 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。
10
64. 前記第 2 の膜成分は、無機材料であることを特徴とする請求の範囲第 5 6 項乃至第 6 3 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。
65. 前記第 1 の溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを含むアルコール類、アセトン、アセチルアセトンを含むケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルを含むエステル類、ブチルセロソルブを含むセロソルブ類の群から選択された単溶媒又は混合溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 5 6 項乃至第 6 4 項のいずれか
15 1 項に記載の凸状膜の製造方法。
66. 前記第 2 の溶媒は、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ で一般化される直鎖状で両端末
20 に水酸基がついた $n = 2 \sim 10$ までのグリコール、又は $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n(\text{CHOH})_m\text{OH}$ ($n \geq 2, m \geq 1$) で一般化される多価アルコールの群から選択された単溶媒又は混合溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 5 5 項乃至第 6 5 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2002年6月18日 (18. 06. 02) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
7,32,37は取り下げられた；出願当初の請求の範囲1,8-12,14-16,30,33,
36,38,39は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(5頁)]

1. (補正後) 基板上に形成された凸形状を呈する凸状膜であって、主骨格が無機材料であり、前記凸形状の径は、可視光波長より大きいこと
- 5 を特徴とすることを特徴とする凸状膜。
2. 前記無機材料からなる成分を50質量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の凸状膜。
3. 側鎖が有機材料で修飾された膜から成ることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載のことを特徴とする凸状膜。
- 10 4. 平均表面粗さ R_a が $30 \sim 1000 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載の凸状膜。
5. 最大表面粗さ R_{\max} が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の凸状膜。
6. 前記凸形状は、山形であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至
- 15 第5項のいずれか1項に記載の凸状膜。
7. (削除)
8. (補正後) ヘイズ率が1%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか1項に記載の凸状膜。
9. (補正後) 透過色調の値がハンターの色座標 (a , b) のベクトル
- 20 和を2乗した値、 $|a^2 + b^2|$ で表して10以下であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項及び第8項のいずれか1項に記載の凸状膜。
10. (補正後) 前記凸状膜に対し可視光を垂直に入射したときの散乱透過光の角度分布が立体角で表して $\pm 20^\circ$ の範囲であることを特徴と
- 25 する請求の範囲第1項乃至第6項、第8項、及び第9項のいずれか1項に記載の凸状膜。

11. (補正後) 前記凸状膜に対し可視光を垂直に入射したときの反射光の散乱角度分布が立体角で表して正反射角の $\pm 40^\circ$ の範囲となることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項及び第8項乃至第10項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 5 12. (補正後) 反射型又は半透過型液晶表示装置に配される内部散乱層として用いられることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項及び第8項乃至第11項のいずれか1項に記載の凸状膜。
13. 防眩膜として用いられることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項及び第8項乃至第11項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 10 14. (補正後) 複写機のコンタクトガラス又は自動車のサイドガラスの表面に形成されることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項及び第8項乃至第11項のいずれか1項に記載の凸状膜。
15. (補正後) エレクトロルミネッセンス発光装置並びにそれを用いた液晶表示装置に用いられることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項及び第8項乃至第11項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 15 16. (補正後) 前記凸状膜は、前記基板上に形成された第1の相と、前記第1の相の上に形成された前記凸形状を呈する第2の相とから成ることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項及び第8項乃至第12項のいずれか1項に記載の凸状膜。
- 20 17. 前記第1の相は、無機材料から成ることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の凸状膜。
18. 前記第1の相は、前記基板に予め形成された下地層であることを特徴とする請求の範囲第16項又は第17項に記載の凸状膜。
19. 前記第2の相は、前記第1の相と同時に形成されることを特徴とする請求の範囲第16項又は第17項に記載の凸状膜。
- 25 20. 前記第1の相と前記第2の相との境界面が凹凸形状を呈すること

を特徴とする請求の範囲第 19 記載の凸状膜。

21. 前記第 1 の相は、少なくとも 1 種類の第 1 の金属化合物がゲル化反応により固化した成分を含有し、前記第 2 の相は、前記第 1 の金属化合物よりゲル化反応速度が遅い少なくとも 1 種類の第 2 の金属化合物が
5 ゲル化反応により固化した成分を含有することを特徴とする請求の範囲第 19 項又は第 20 項に記載の凸状膜。

22. 前記第 2 の金属化合物は、前記第 1 の金属化合物に対して濡れ性が低いことを特徴とする請求の範囲第 21 項に記載の凸状膜。

23. 少なくとも前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物が混
10 合されるゾル状塗布液を用いたゾルゲル法により形成されることを特徴とする請求の範囲第 19 項乃至第 22 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜。

24. 前記ゾル状塗布液は、有機修飾された金属化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第 23 項に記載の凸状膜。

25. 前記ゾル状塗布液は少なくとも 1 種類の溶媒を混合するものであ
15 り、前記溶媒のうち少なくとも 1 種類の溶媒は表面張力が 30 dy n / c m 以上であることを特徴とする請求の範囲第 23 項又は第 24 項に記載の凸状膜。

26. 前記ゾル状塗布液は、前記表面張力が 30 dy n / c m 以上である溶媒を 5 質量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第 25 項に
20 記載の凸状膜。

27. 前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物の各々は、加水分解又は縮重合反応が可能な金属化合物であることを特徴とする請求の範囲第 21 項乃至第 26 項のいずれか 1 項に記載の凸状膜。

28. 前記第 1 の金属化合物及び前記第 2 の金属化合物の各々は、珪素、
25 アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドであることを特徴とする請求の範囲第 27 項に記載の

凸状膜。

29. 前記第1の金属化合物及び前記第2の金属化合物のうち少なくとも1種類の金属化合物は、珪素アルコキシドであることを特徴とする請求の範囲第27項又は第28項に記載の凸状膜。

- 5 30. (補正後) ゼルゲル法により無機材料を主骨格とした構造を有する凸状膜を基板上に形成する凸状膜形成工程を有する凸状膜の製造方法であって、

前記凸状膜形成工程では、少なくとも1種類の第1の金属化合物及び少なくとも1種類の第2の金属化合物が混合されるゾル状塗布液を前記
10 基板上に塗布し、且つ前記塗布したゾル状塗布液をゲル化反応により固化し、

前記ゾル状塗布液は、少なくとも1種類の溶媒を混合するものであり、前記溶媒のうち少なくとも1種類の溶媒は表面張力が 30 dy n / c m 以上であることを特徴とする凸状膜の製造方法。

- 15 31. 前記凸状膜は、前記無機材料からなる成分を50質量%以上含有することを特徴とする請求項30記載の凸状膜の製造方法。

32. (削除)

33. (補正後) 前記凸状膜形成工程では、前記塗布されたゾル状塗布液をゲル化反応により固化させて、前記基板上に形成された第1の相と、
20 前記第1の相の上に形成された突起形状の第2の相とに相分離することを特徴とする請求の範囲第30又は第31項に記載の凸状膜の製造方法。

34. 前記第2の金属化合物は、前記第1の金属化合物よりゲル化反応速度が遅いことを特徴とする請求の範囲第33項に記載の凸状膜の製造方法。

- 25 35. 前記第2の金属化合物は、前記第1の金属化合物に対して濡れ性が低いことを特徴とする請求の範囲第34項に記載の凸状膜の製造方法。

36. (補正後) 前記ゾル状塗布液は、有機修飾された金属化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第30項、第31項、及び第33項乃至第35項のいずれか1項に記載の凸状膜の製造方法。

37. (削除)

5 38. (補正後) 前記ゾル状塗布液は、前記表面張力が30 dy n / c m以上である溶媒を5質量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第30項、第31項、第33項乃至第36項のいずれか1項に記載の凸状膜の製造方法。

10 39. (補正後) 前記第1の金属化合物及び前記第2の金属化合物の各々は、加水分解又は縮重合反応が可能な金属化合物であることを特徴とする請求の範囲第30項、第31項、第33項乃至第36項、及び第38項のいずれか1項に記載の凸状膜の製造方法。

15 40. 前記第1の金属化合物及び前記第2の金属化合物の各々は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドであることを特徴とする請求の範囲第39項に記載の凸状膜の製造方法。

41. 前記第1の金属化合物及び前記第2の金属化合物のうち少なくとも1種類の金属化合物は、珪素アルコキシドであることを特徴とする請求の範囲第39項又は第40項に記載の凸状膜の製造方法。

20 42. 第1の膜成分、第1の溶媒及び第2の溶媒の混合液から成るゾル状塗布液を基板上に塗布して混合層を形成する形成工程と、

前記混合層から前記第1の溶媒を選択的に除去すると共に、前記第1の溶媒及び前記第1の膜成分を上側の層に、前記第2の溶媒を下側の層に相分離する相分離工程と、

25 前記混合層から前記第2の溶媒を除去すると共に、前記第1の膜成分をゲル化するゲル化工程とを有することを特徴とする凸状膜の製造方法。

条約19条(1)に基づく説明書

請求の範囲1項は、凸形状の径は、可視光波長より大きいことを明確にした。

- 5 引用例1(特開2000-352710号公報)は、ガラス基板1上に凹凸部11を形成し、その上に金属層12を形成する反射板を開示するが、凹凸部11は、ゾルゲル膜5をエッチング処理することで形成されるものであり、本願発明のように、膜成分Cを溶媒Bから相分離にすることにより形成するものではない。

- さらに、ゾルゲル膜5は、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 からなるピット4を含むものであって、
10 本願発明の膜成分Cのように、主骨格が無機材料で形成される化合物であり、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルの群から選択された金属のアルコキシドを加水分解又は縮重合反応させたゾル溶液ではない。

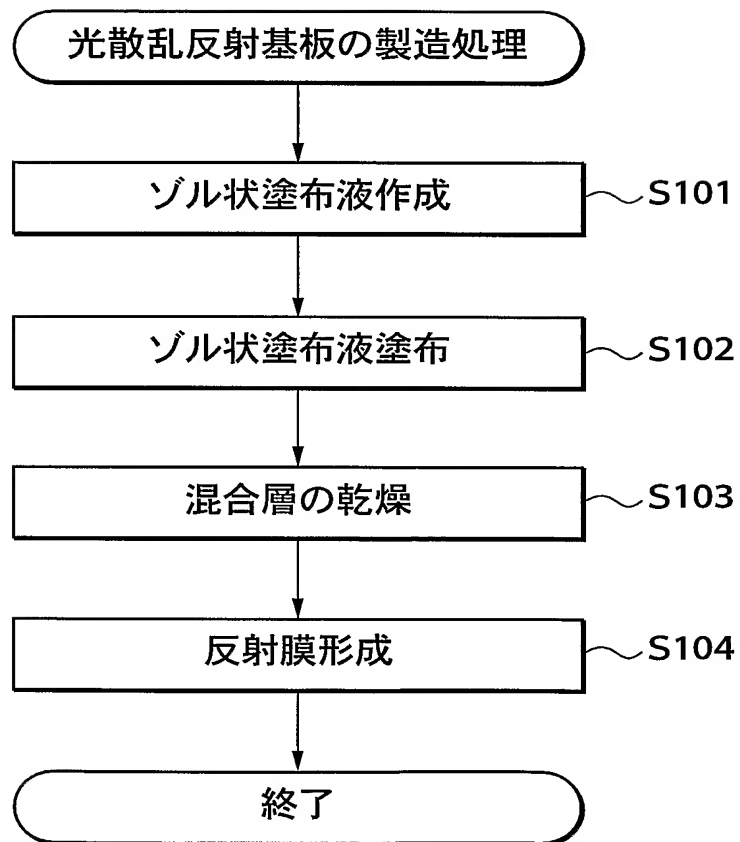
また、凹凸部11の段差、ピッチは開示するが、凹凸部11の凸部の径を開示するものではない。

- 15 引用例2(特開平6-157076号公報)、引用例3(特開平5-319869号公報)、引用例4(特開昭61-68350号公報)、引用例5(特開昭62-3046号公報)は、ガラス基板表面にマイクロピット状の表層を有するゾルゲル膜を形成し、低反射ガラスを得るものであって、本願発明のように、可視光波長(700nm)より大きい凸形状を呈する凸状膜を形成するものではない。

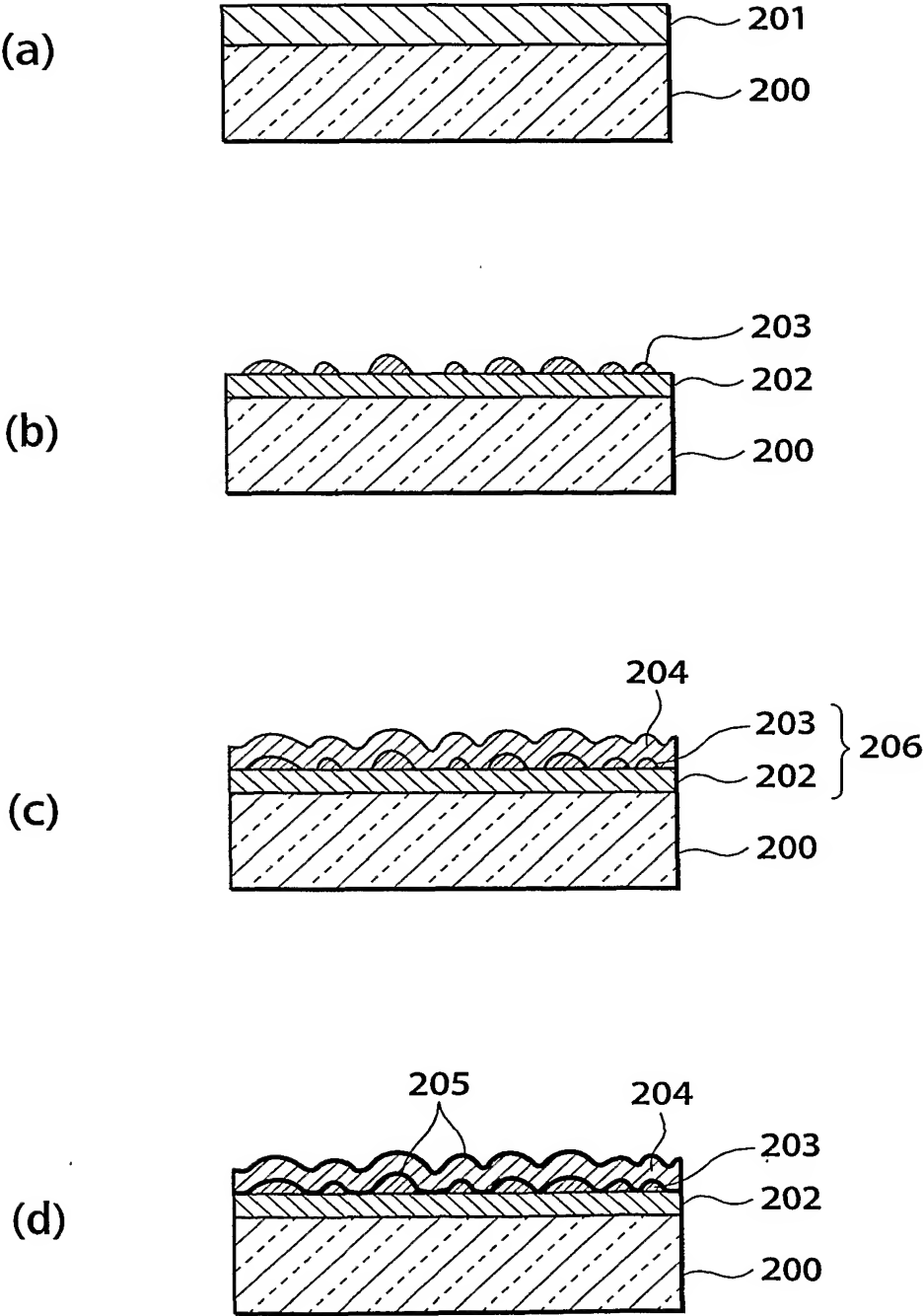
- 20 請求の範囲30項は、凸状膜形成工程は、少なくとも1種類の第1の金属化合物及び少なくとも1種類の第2の金属化合物が混合されるゾル状塗布液を基板上に塗布し、且つ塗布したゾル状塗布液をゲル化反応により固化し、ゾル状塗布液は、少なくとも1種類の溶媒を混合するものであり、溶媒のうち少なくとも1種類の溶媒は表面張力が30dyn/cm以上であることを明確にした。

1/20

第 1 図

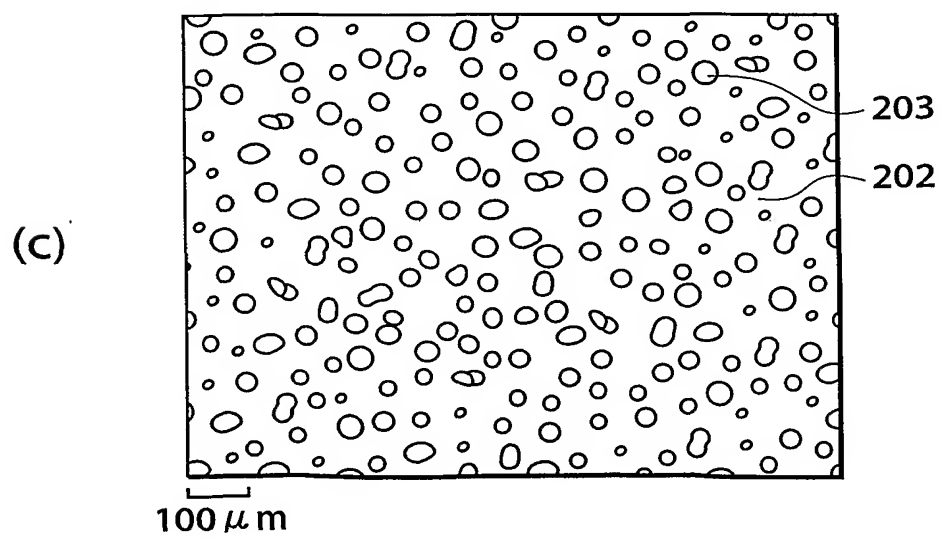
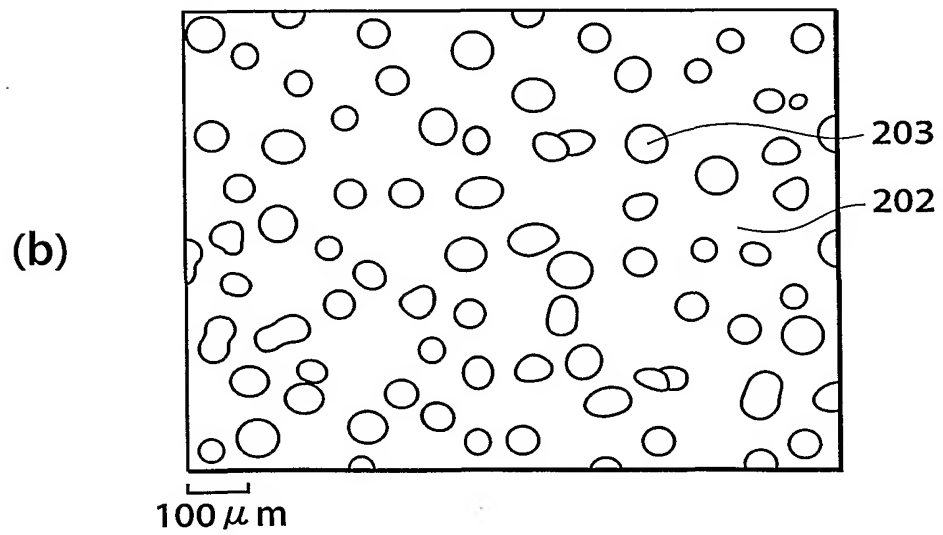
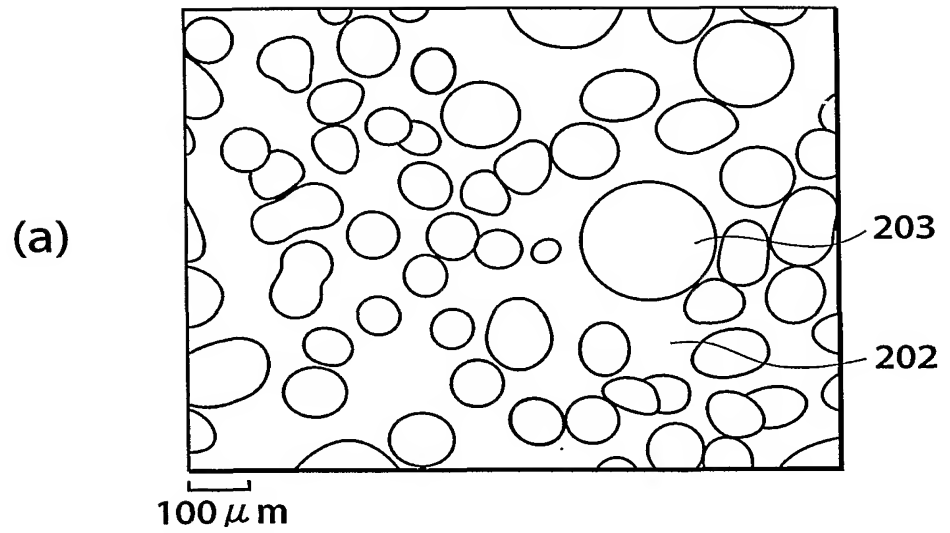


第 2 図



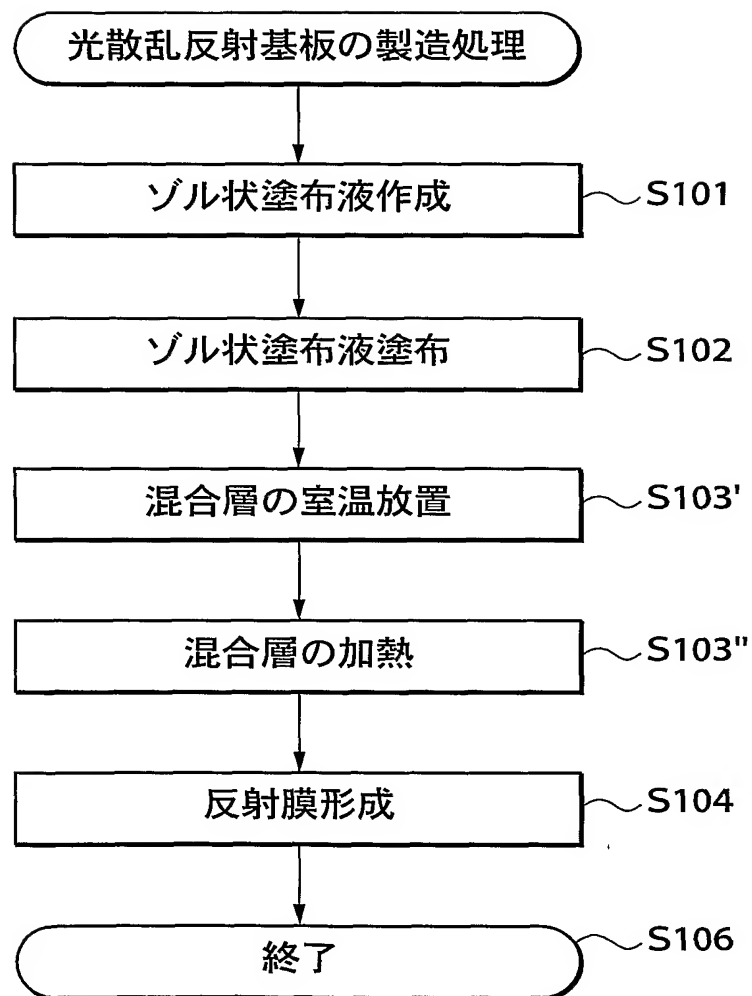
3/20

第 3 図

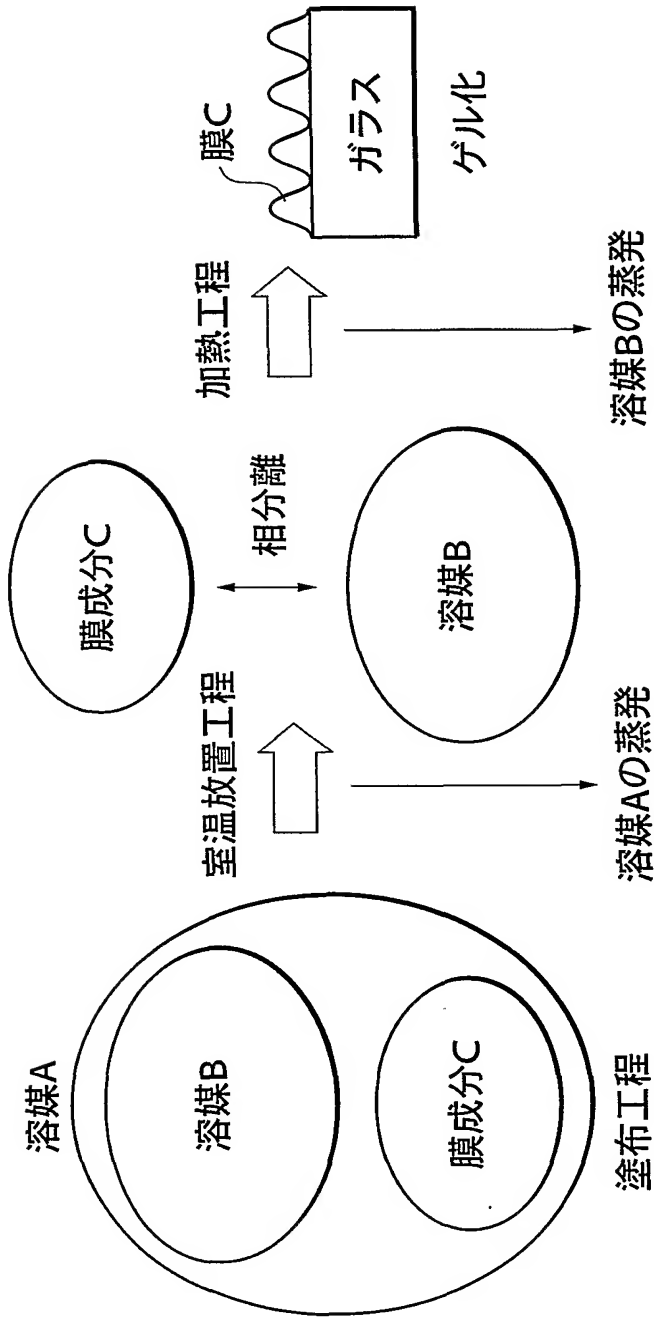


4/20

第4図

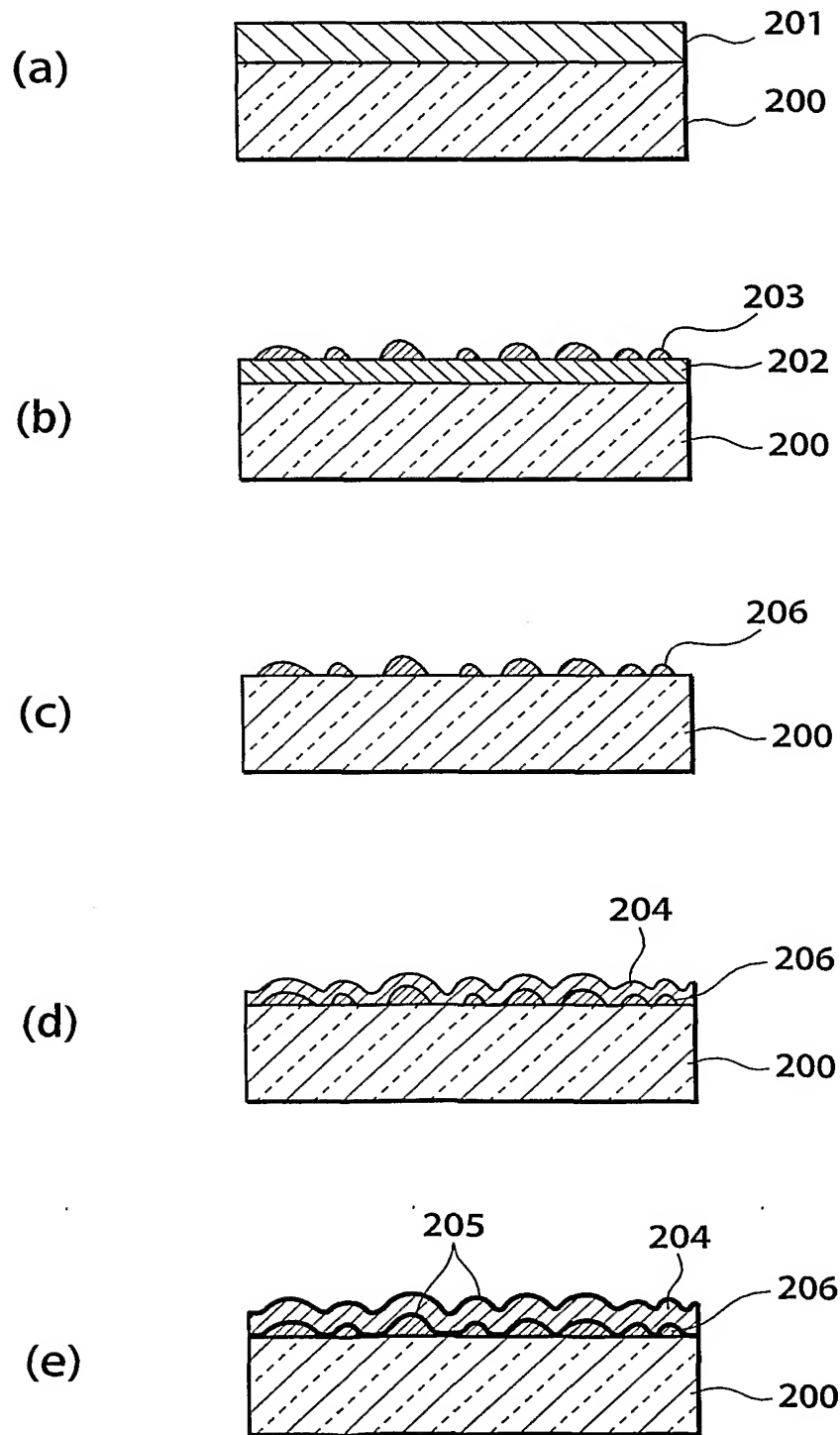


第5図



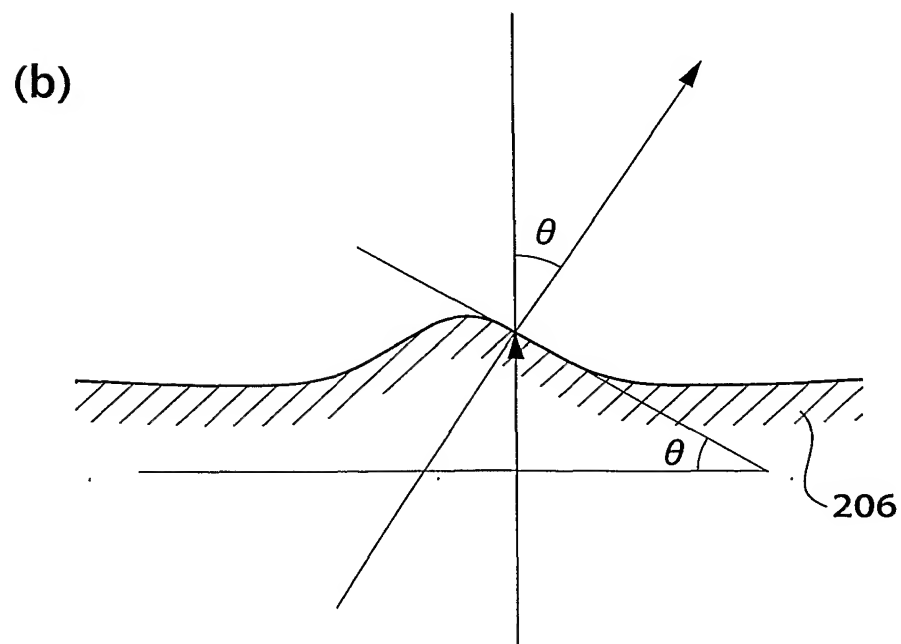
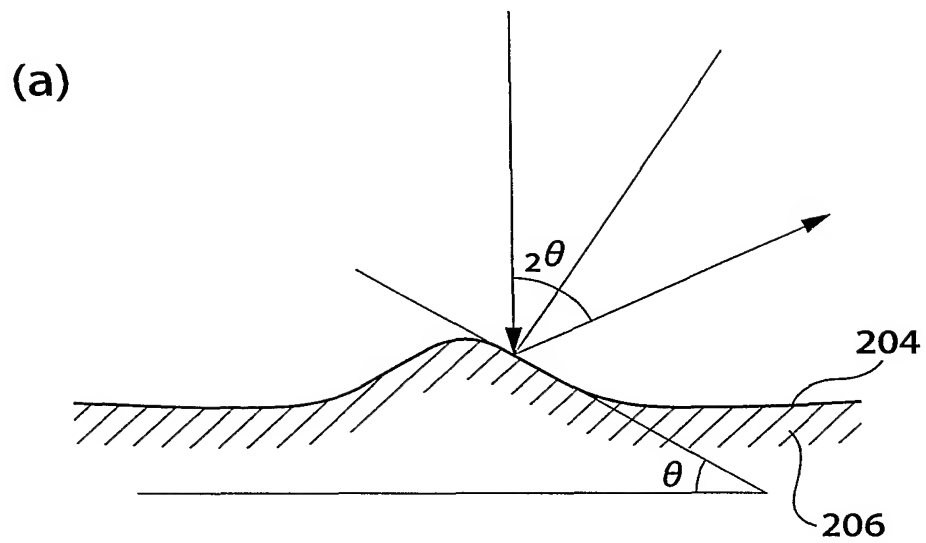
6/20

第 6 図

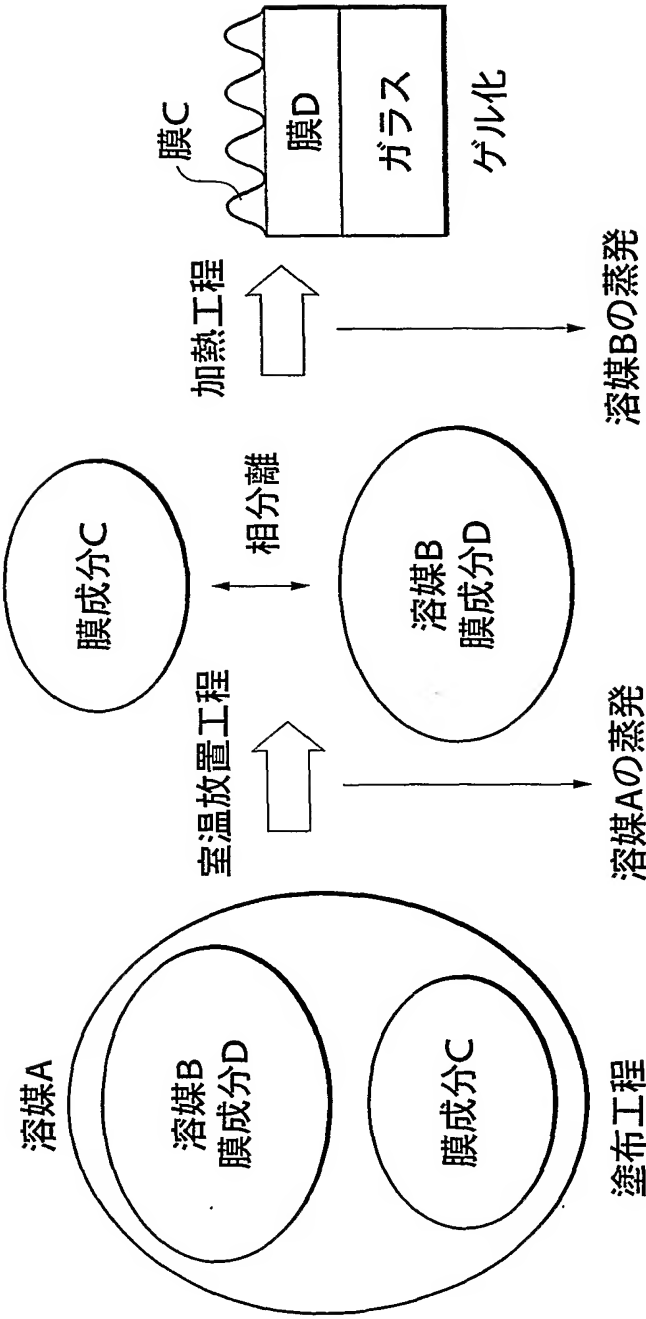


7/20

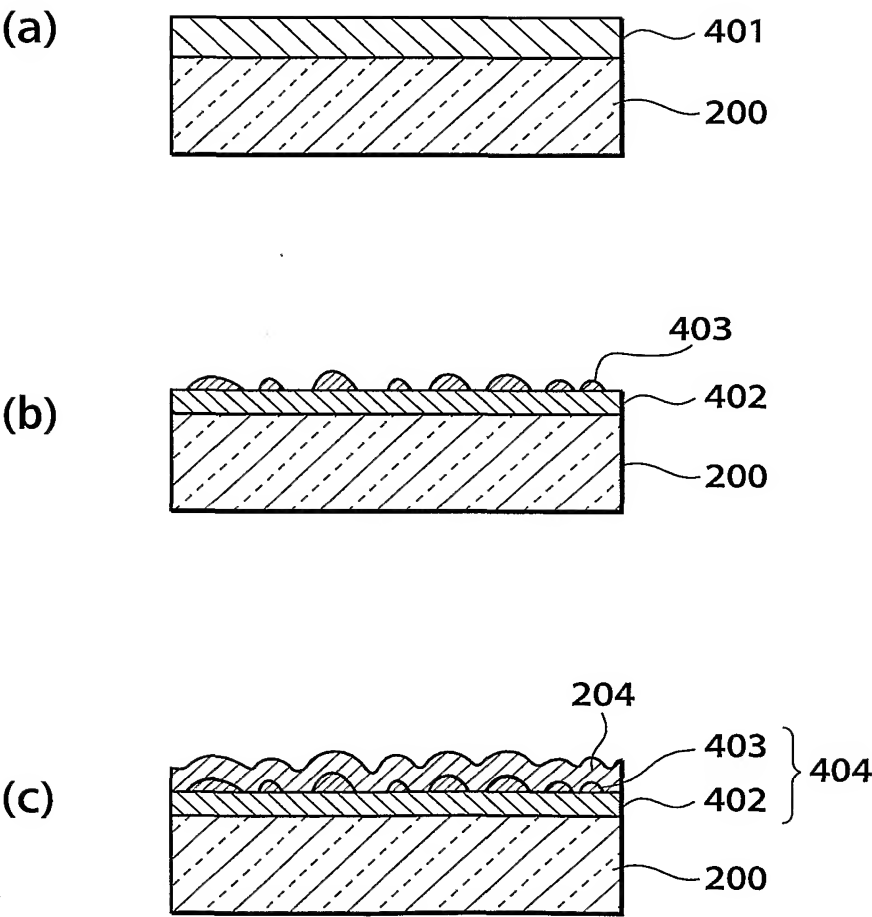
第 7 図



第8図

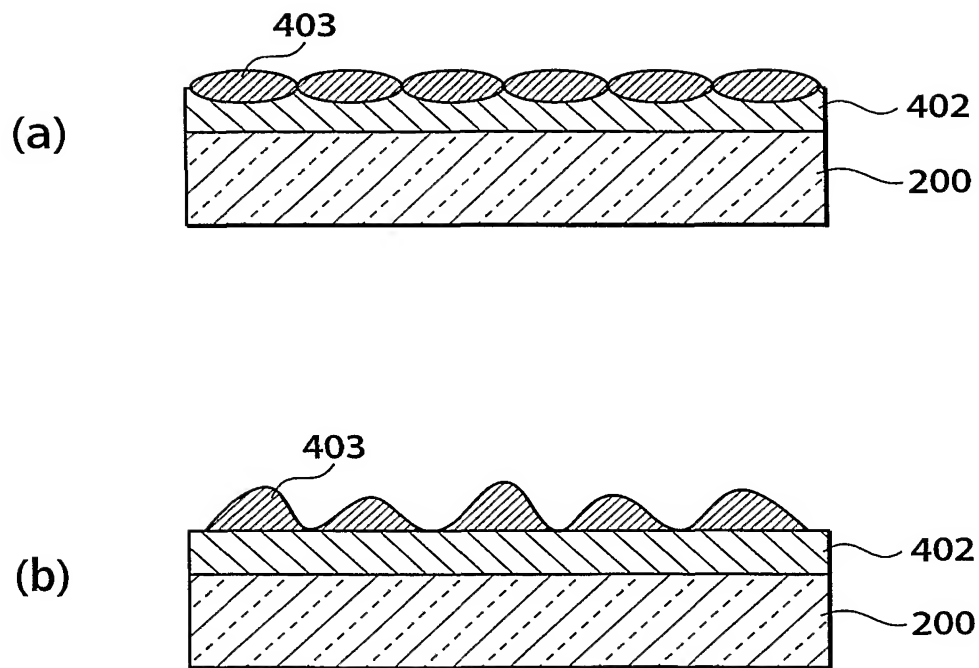


第 9 図



10/20

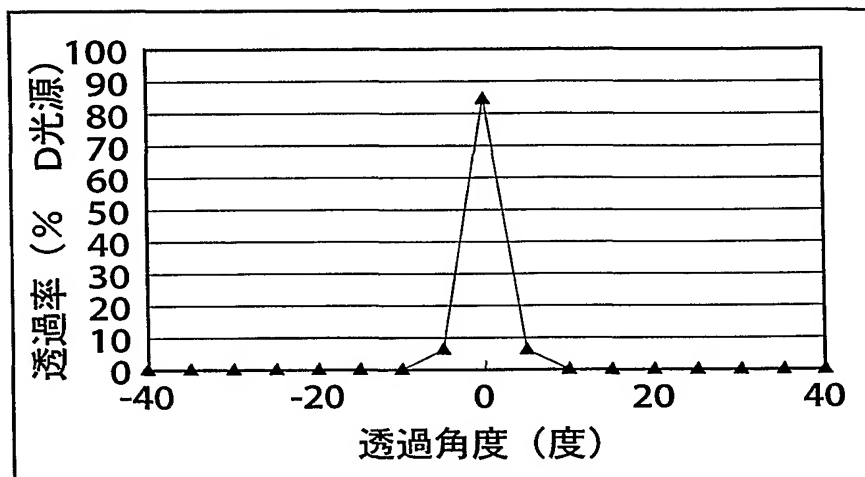
第 1 0 図



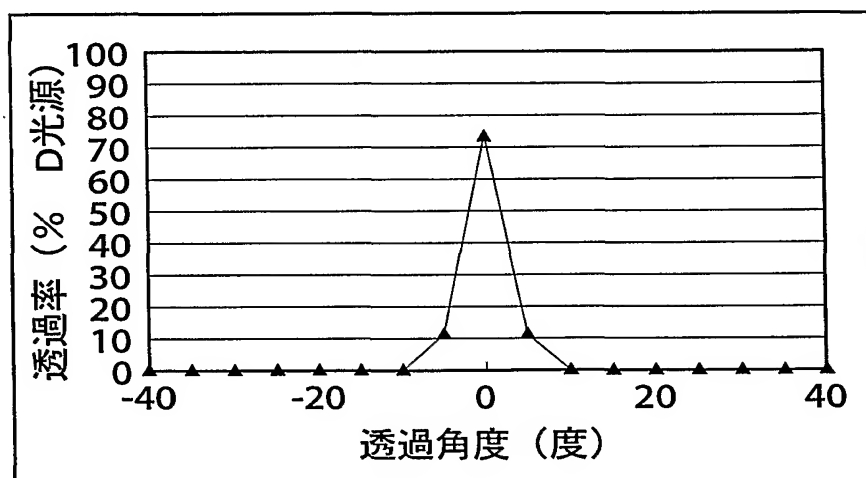
11/20

第 1 1 図

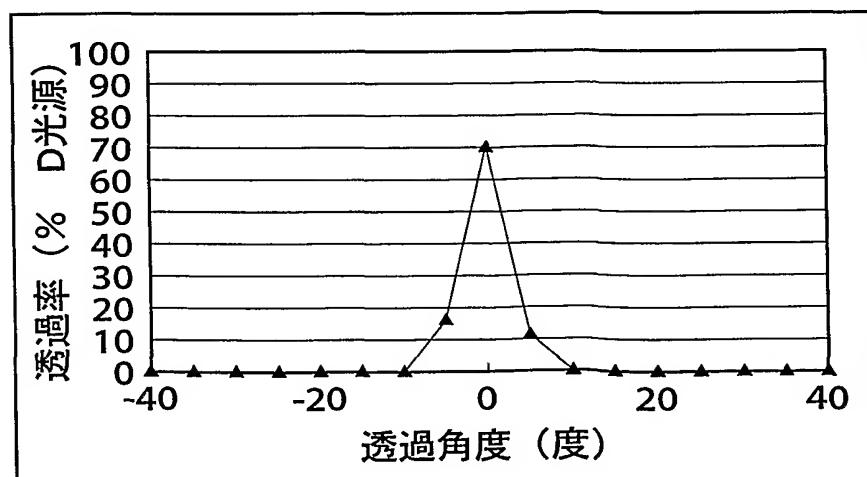
(a)



(b)



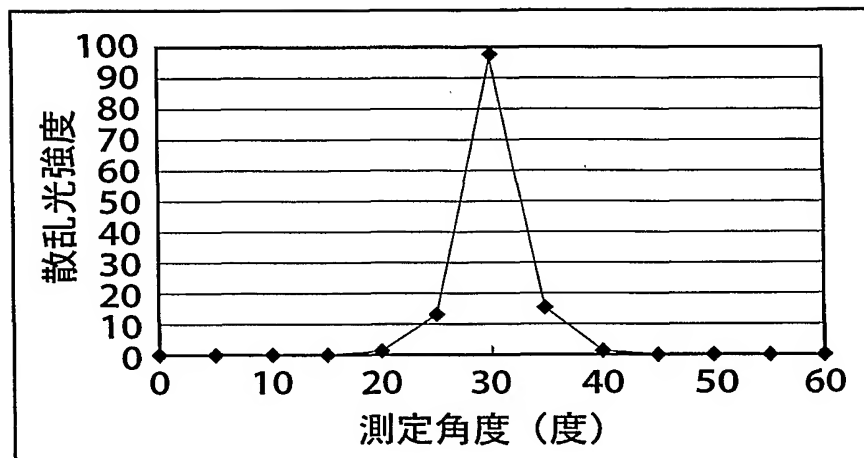
(c)



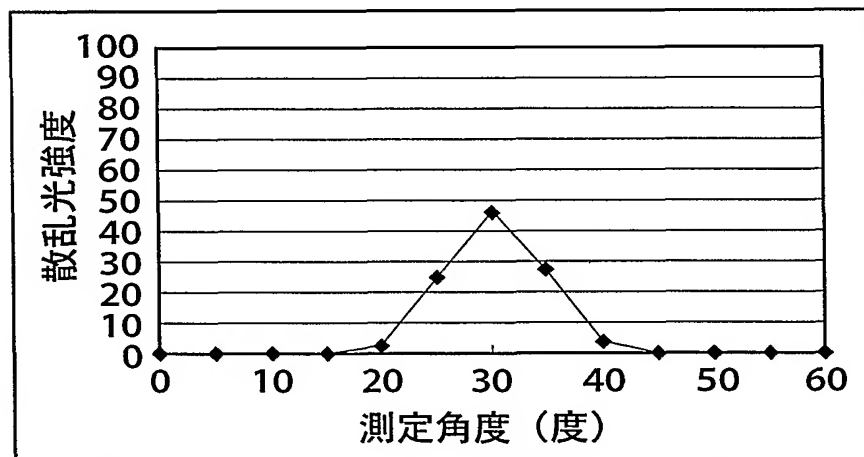
12/20

第 1 2 図

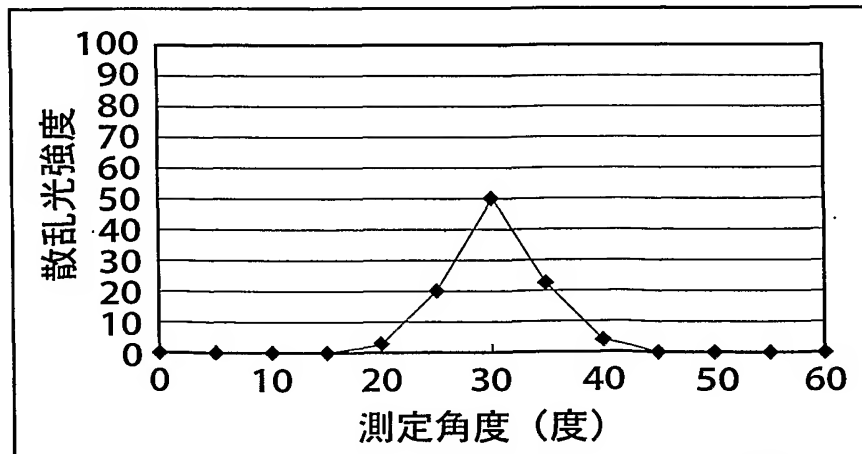
(a)



(b)



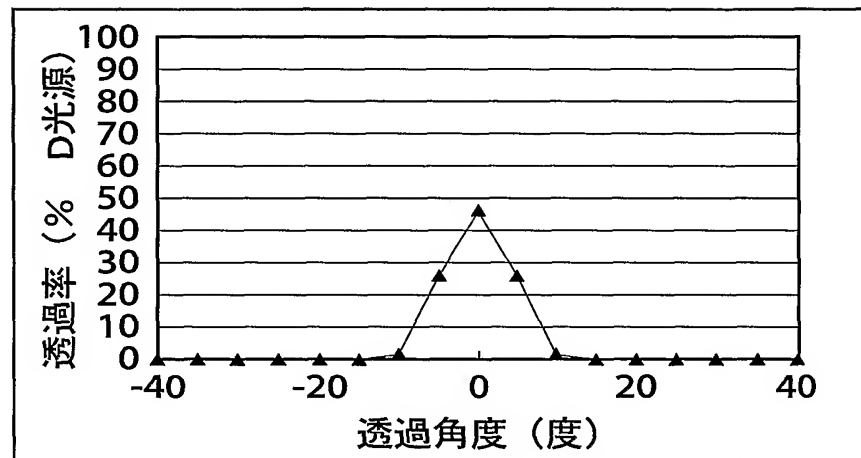
(c)



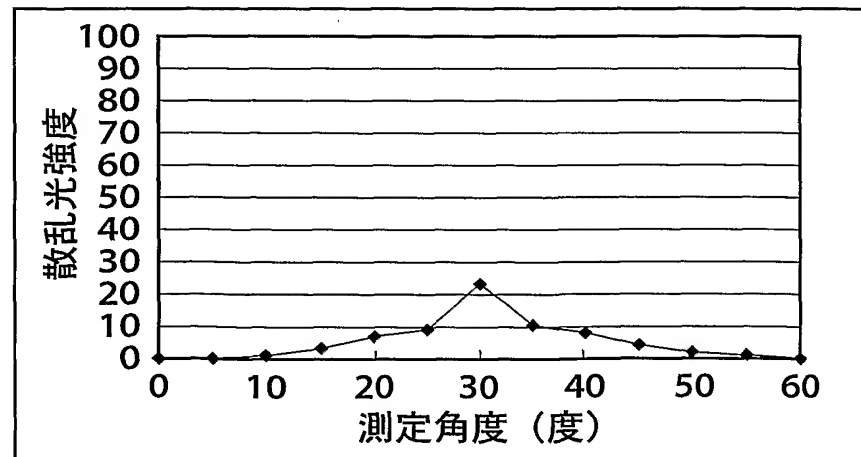
13/20

第 1 3 図

(a)



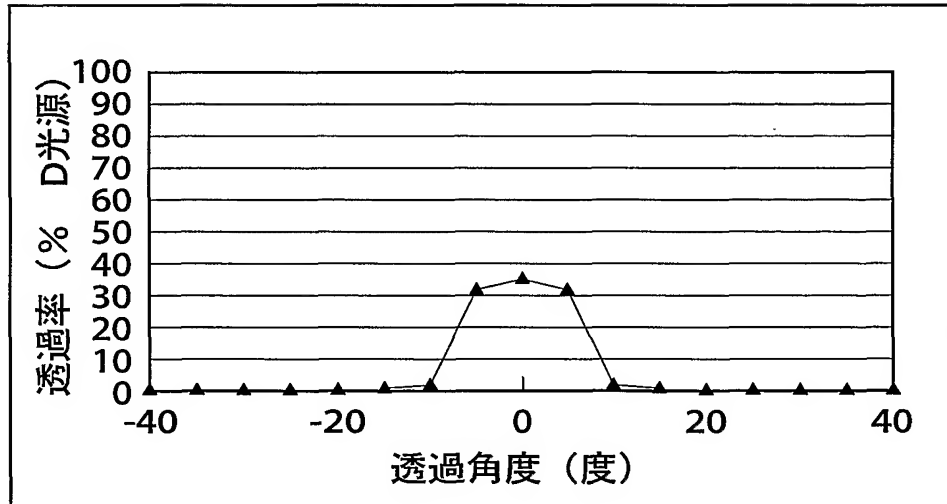
(b)



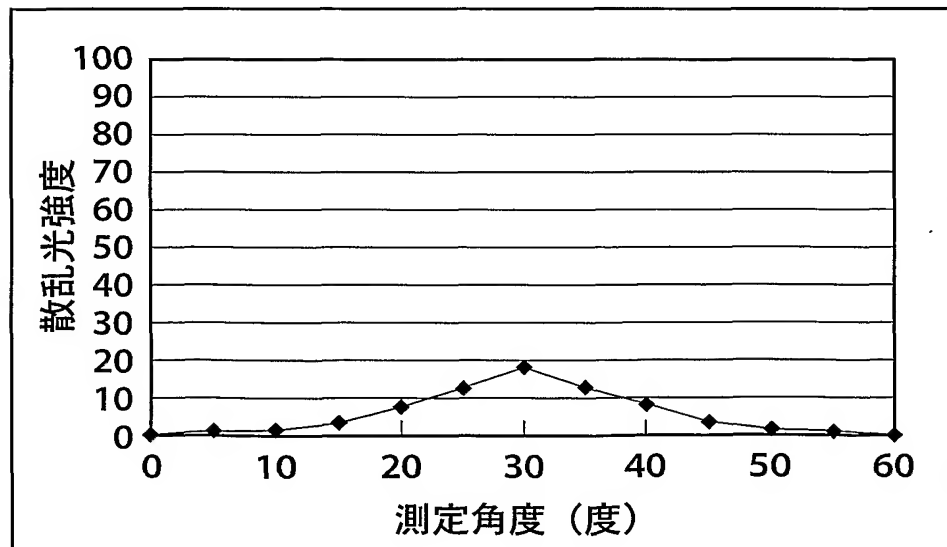
14/20

第 1 4 図

(a)



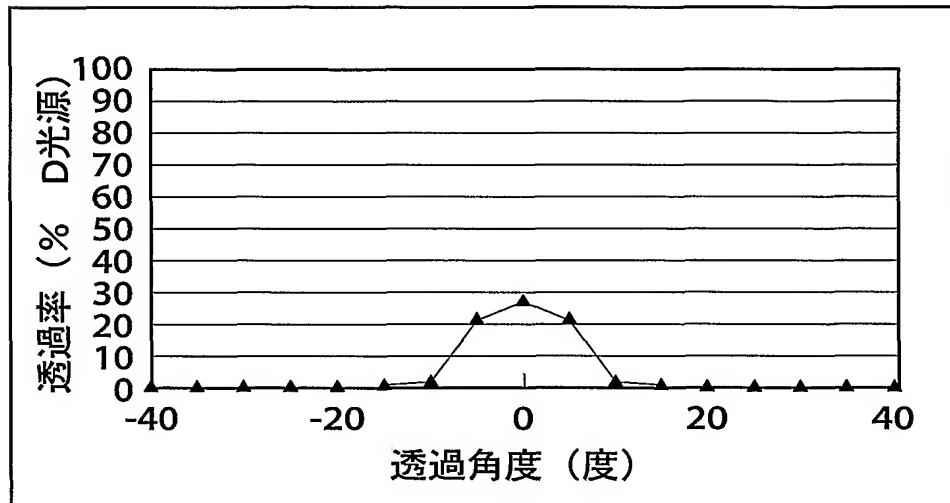
(b)



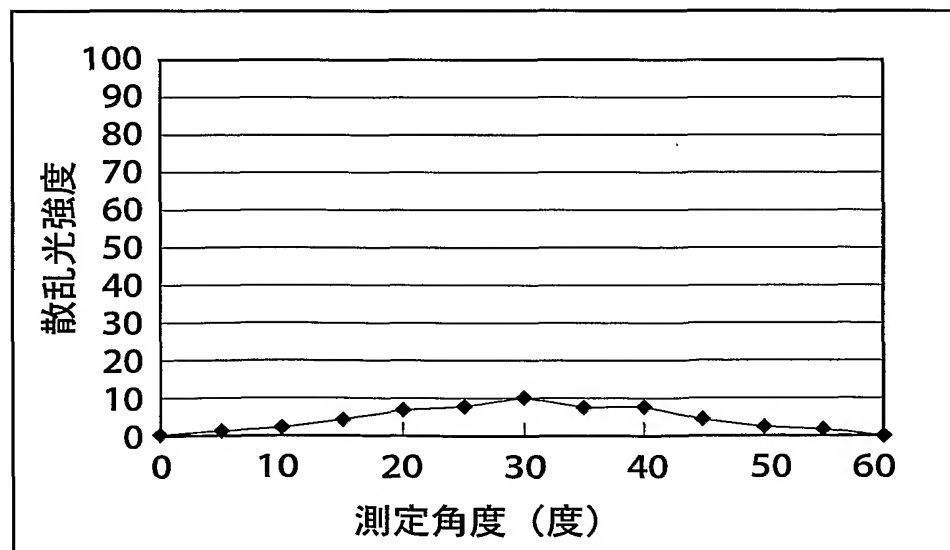
15/20

第 1 5 図

(a)

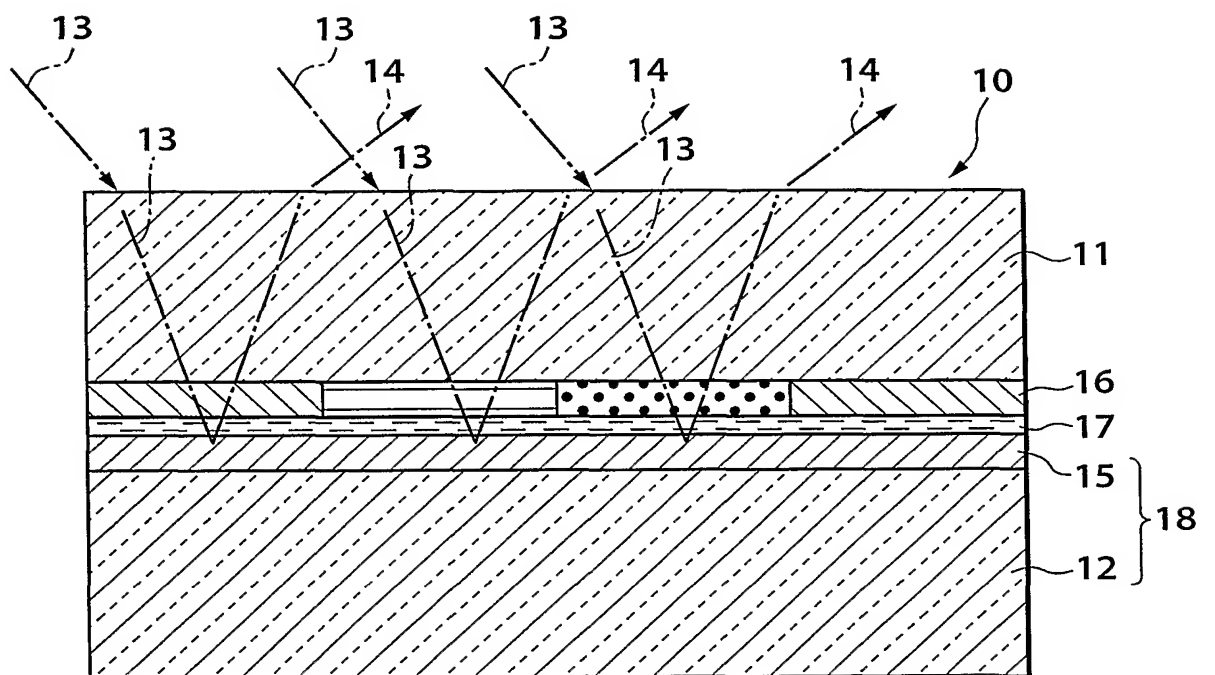


(b)

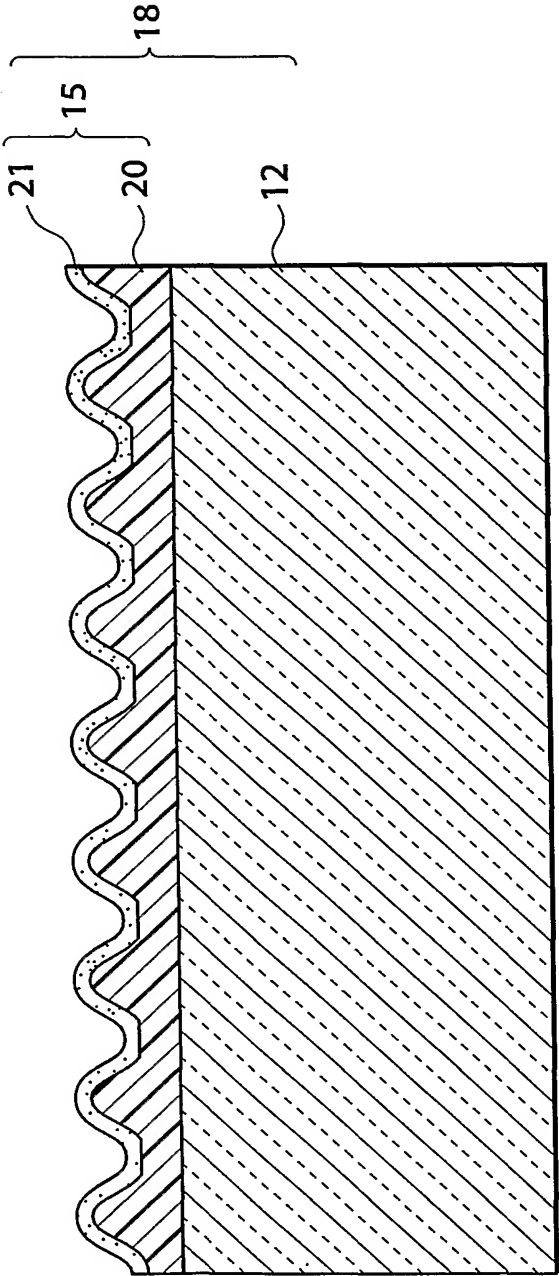


16/20

第 1 6 図

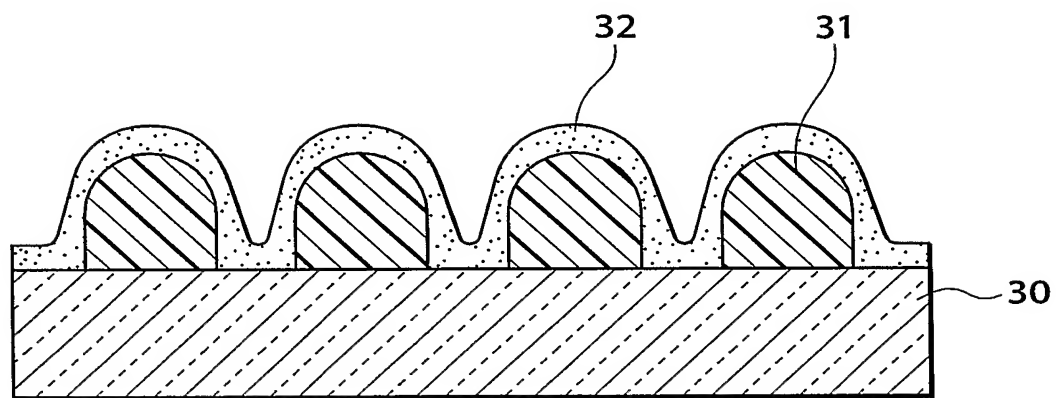


第17図

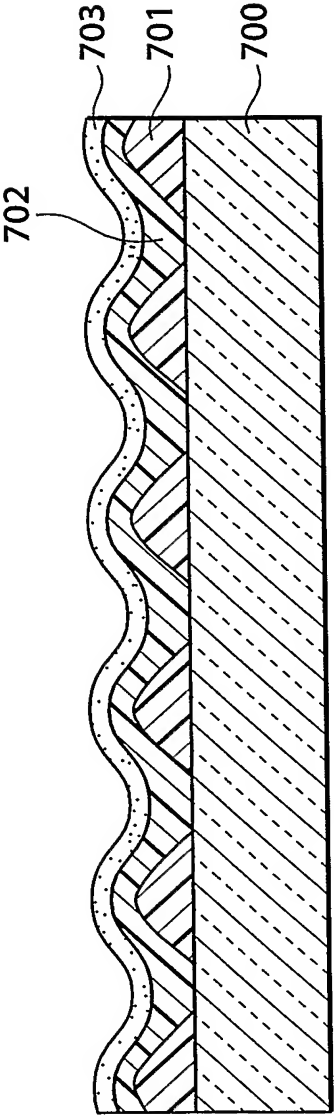


18/20

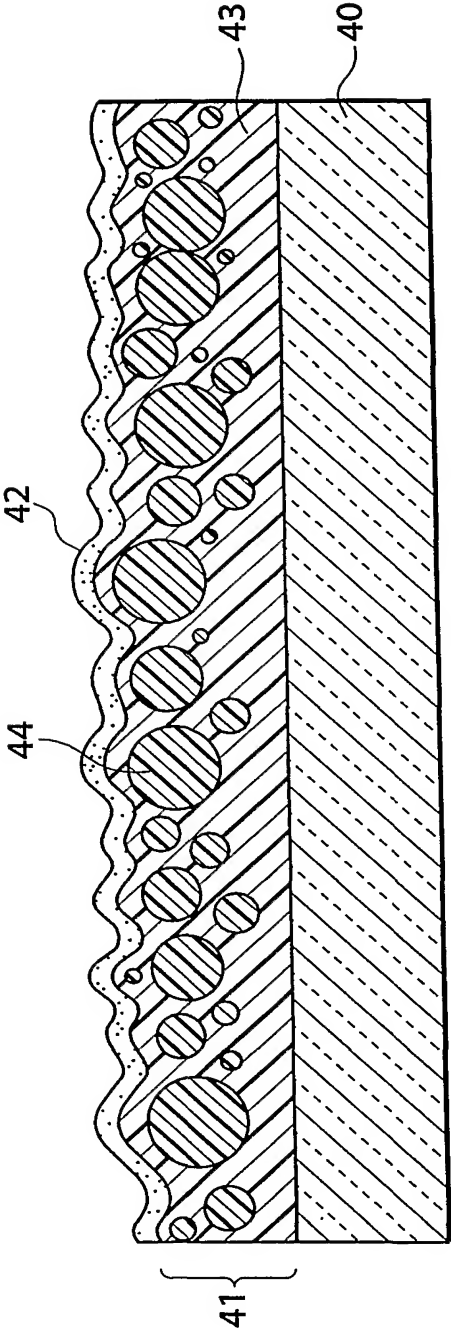
第 1 8 図



第19図



第20図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C03C17/34, B32B1/10, B32B3/30, G02B1/10, G02B5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C03C17/34, C03C17/25, C04B41/85, B32B1/10, B32B3/30, G02B1/10, G02B5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-352710 A (Seiko Epson Corp.), 19 December, 2000 (19.12.00), Claims 3 to 4; Par. Nos. [0001] to [0013], [0044] to [0047] (Family: none)	1-12, 15, 30, 31 13, 14, 16-29, 32-66
X A	US 5394269 A (Central Glass Co., Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), Full text & JP 6-157076 A Full text & EP 597490 A1	1-6, 13, 14, 30-32, 36, 39-41 7-12, 15-29, 33-35, 37, 38, 42-66
X A	US 5413865 A (Central Glass Co., Ltd.), 09 May, 1995 (09.05.95), Full text & JP 5-319869 A Full text	1-6, 14, 30-32, 36, 39-41 7-13, 15-29, 33-35, 37, 38, 42-66



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April, 2002 (12.04.02)

Date of mailing of the international search report

23 April, 2002 (23.04.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01289

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 61-68350 A (Shibata Hario Garasu K.K.), 08 April, 1986 (08.04.86), Full text (Family: none)	1-5, 13, 14, 30, 31 6-12, 15-29, 32-66
X A	JP 62-3046 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 January, 1987 (09.01.87), Full text (Family: none)	1-3, 8, 30, 31 4-7, 9-29, 32-66

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C03C17/34, B32B1/10, B32B3/30, G02B1/10, G02B5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C03C17/34, C03C17/25, C04B41/85, B32B1/10, B32B3/30, G02B1/10, G02B5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-352710 A (セイコーエプソン株式会社) 2000.12.19, 請求項3-4, 【0001】 - 【0013】 欄, 【0044】 - 【0047】 欄 (ファミリーなし)	1-12, 15, 30, 31 13, 14, 16-29, 32-66
X A	US 5394269 A (CENTRAL GLASS COMPANY, LTD.) 1995.02.28, 全文 & JP 6-157076 A, 全文 & EP 597490 A1	1-6, 13, 14, 30 -32, 36, 39-41 7-12, 15-29, 33-35, 37, 38, 42-66

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.04.02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

深草 祐一



4T

9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 5413865 A (CENTRAL GLASS COMPANY, LTD.) 1995.05.09, 全文 & JP 5-319869 A, 全文	1-6, 14, 30- 32, 36, 39-41 7-13, 15-29, 33-35, 37, 38, 42-66
X A	JP 61-68350 A (柴田ハリオ硝子株式会社) 1986.04.08, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 13, 14, 30, 31 6-12, 15-29, 32-66
X A	JP 62-3046 A (旭硝子株式会社) 1987.01.09, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 8, 30, 31 4-7, 9-29, 32- 66